# [illegible]SCHRIFT

[illegible]

# PHYS[illegible]ISCHE CHEMIE

## [illegible] VERWANDTSCHAFTSLEHRE

[illegible]

[illegible] BREDIG-Karlsruhe, [illegible] GULDBERG-Kristiania, [illegible] LANDOLT-[illegible] MENDELEJEFF-[illegible] V. MEYER-Heidel-[illegible] PETTERSSON-Stockholm, [illegible] RICHARDS-Cambridge, SCHIFF-[illegible] THORPE-London, [illegible] WEGSCHEIDER-Wien

[illegible]

[illegible]NDET VON

WIL[illegible] UND J. H. VAN'T HOFF

[illegible] VON

[illegible] UND C. DRUCKER

---

[illegible], 1./2. HEFT

[illegible] IM TEXT

[illegible]SCHAFT M. B. H.

*Heinrich Goldschmidt* und *Harald* [illegible] von Methyl- und Äthylalkohol . . . . .
*Gerhard Schmidt*, Über die Berechnung [illegible] . . . . .
*G. Grube* und *G. Schmid*, Das Gesetz [illegible] Lösungen. I. Die Neutralsalze [illegible] namide. (Mit 6 Figuren im Text) . . . . .
*M. Volmer* und *G. Adelbert*, Nachweis [illegible] Molekeln an Oberflächen fester Körper [illegible] . . . . .
*Carl Wagner*, Zur Theorie der Molekularbewegung in Lösungen . . . . .
*Mark Rabinowitsch*, Beiträge zur elektrischen Durchlässigkeit [illegible] individuellen Verbindungen und [illegible] . . . . .
*Mark Rabinowitsch*, Beiträge zur elektrischen Durchlässigkeit [illegible] individuellen Verbindungen und [illegible] wasserstoffe, organische Säuren und Systeme aus zwei [illegible] ponenten. (Mit 1 Figur im Text) . . . . .
*Mark Rabinowitsch*, Beiträge zur elektrischen Durchlässigkeit [illegible] individuellen Verbindungen und [illegible] Ähigkeit der Halogene. (Mit 2 Figuren im Text) . . . . .
*H. Freundlich* und *H. Danneberg*, Über die optische Veränderung [illegible] doppelbrechung in Solen mit nichtkugeligen Teilchen. I. [illegible] Vanadinpentoxydsols. (Mit 1 Figur im Text) . . . . .
*H. Freundlich* und *H. Danneberg*, Über die optische Veränderung [illegible] doppelbrechung in Solen mit nichtkugeligen Teilchen. II. [illegible] Benzopurpurinsols. (Mit 2 Figuren im Text) . . . . .
*R. T. Lattey*, Über Dielektrizitätskonstanten [illegible] Bemerkungen in einer Arbeit der Herren Walden, Ulich und Werner . . . . .
*Walden, Ulich u. Werner*, Erwiderung auf die vorstehende Mitteilung von R. T. Lattey . . . . .
*Gerhard Jung*, Der Einfluss optischer Eigenschaften [illegible] auf die Dielektrizitätskonstante von Anlaufschichten. (Mit 12 Figuren im Text) . . . . .
*Max Bodenstein* und *Fritz Linenweg*, Die Bestimmung des Jodwasserstoffs [illegible] (Mit 1 Figur im Text) . . . . .
*M. Usanowitsch*, Dilatometrische Untersuchung [illegible] . . . . .
*A. Balandin*, Berechnung einiger charakteristischer Konstanten [illegible] . . . . .

Bücherbesprechungen.

Adalbert Deckert, Lehrende Bücher . . . . .
Alexander Findlay, Einführung in die [illegible] Übersetzt [illegible] . . . . .
Friedrich Körber, Mitteilung aus dem Kaiser [illegible] dert. VI. Band . . . . .
Gilbert Newton Lewis and Merle Randall, [illegible] chemical substances . . . . .
A. Thiel, Logarithmische Rechentafeln für [illegible] . . . . .
Karl Strecker, Jahrbuch der Elektrotechnik . . . . .
Paul Schreiber, Grundzüge einer Fischbiologie [illegible] . . . . .
J. Billiter, Die technische Chloralkalielektrolyse . . . . .
Felix Ehrlich, Die Gesteine und die Wässer . . . . .

## Bemerkung.

Von Abhandlungen, die 1½ [illegible] Seiten) [illegible] die Herren Mitarbeiter 100, von [illegible] Artikeln 50 Abzüge [illegible] größere Anzahl auf Wunsch und [illegible] als 100 bzw. 50 Abzüge gewünscht [illegible] bemerken. Es wird ersucht, eine [illegible]

Die Manuskripte werden auf [illegible] Zeichnungen für etwaige, [illegible] Figuren auf besonderen Blättern. Komplizierter Zeichnungen [illegible] graphischen Verkleinerung [illegible] in ganz besonderen Ausnahmefällen [illegible] Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Zur Erleichterung der [illegible] handlungen erscheint es [illegible] Ergebnisse durch den Verfasser [illegible] Angabe des Anfangsbuchstabens [illegible]

Die Herren Mitarbeiter [illegible] möglichst in Maschinenschrift, [illegible] größere Änderungen [illegible] schließt lateinischen [illegible] Korrekturbogen [illegible] Verlagsbuchhandlung [illegible] Im Interesse [illegible] Artikels nicht [illegible] Korrekturen, deren [illegible]

# Leitfähigkeitsmessungen in Gemengen von Methyl- und Äthylalkohol.

Von

**Heinrich Goldschmidt und Harald Aarflot.**

(Eingegangen am 19. 10. 25.)

Nach früheren Untersuchungen übt Wasserzusatz zu den Lösungen von Säuren in Methyl- oder Äthylalkohol einen starken Einfluss auf die Leitfähigkeit aus. Handelt es sich um Lösungen von Säuren, wie z. B. Chlorwasserstoff, so wird die Leitfähigkeit und namentlich $\lambda_\infty$ in hohem Grade herabgesetzt. Hat man dagegen Lösungen von Salzen in diesen Alkoholen, so ist der Einfluss von Wasserzusätzen auf die Leitfähigkeit verhältnismässig klein. Wir haben nun untersucht, in welcher Weise Zusatz von Methylalkohol zu Äthylalkohol und von Äthylalkohol zu Methylalkohol auf die Leitfähigkeit von Säuren und von Salzen wirkt. Für erstere wählten wir als Repräsentant Chlorwasserstoff, für letztere Bromnatrium.

Die Alkohole wurden auf die früher mehrfach beschriebene Weise von Wasser und anderen Verunreinigungen befreit. Die ganze Versuchsanordnung war die in den letzten Abhandlungen über Leitfähigkeiten in alkoholischen Lösungen angegebene. Die Versuchstemperatur war wie immer 25° C.

## A. Leitfähigkeiten in Äthylalkohol mit Zusatz von Methylalkohol.

In den Tabellen 1 und 2 bedeutet $n$ die Normalität des zugesetzten Methylalkohols, 10, 20 usw. die Verdünnung des Chlorwasserstoffs, bzw. des Bromnatriums. In Tabelle 1 sind ausser den Leitfähigkeiten der Methylalkohol enthaltenden Äthylalkohole auch die der beiden reinen Äthylalkoholproben angegeben, die zur Herstellung der Mischungen benutzt wurden.

## B. Leitfähigkeiten in Methylalkohol unter Zusatz von Äthylalkohol.

In den folgenden Tabellen 3 und 4 bedeutet $n$ die Normalität des zum Methylalkohol zugesetzten Äthylalkohols.

Tabelle 1.

Chlorwasserstoff in Äthylalkohol mit $n$ norm. Methylalkohol.

| $n$ | 10 | 20 | 40 | 80 | 160 | 320 | 640 | 1280 | 2560 | $\lambda_\infty$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | | | 160—640 | 320—1280 | 640—2560 | Mittel |
| 0 | 34·9 | 40·3 | 46·1 | 52·4 | 58·5 | 64·8 | 69·8 | 73·5 | 76·2 | 89·1 | 88·5 | (87·3) | 89·4 |
| 0 | 34·9 | 40·4 | 46·1 | 52·3 | 58·8 | 65·0 | 70·4 | 74·1 | 77·5 | 90·2 | 89·5 | 89·6 | |
| 0·05 | 34·9 | 40·3 | 45·9 | 52·0 | 58·4 | 64·6 | 69·7 | 73·5 | 76·2 | 88·9 | 88·6 | 87·3 | 88·8 |
| 0·1 | 34·9 | 40·4 | 46·0 | 52·3 | 58·3 | 64·7 | 69·5 | 73·6 | 76·3 | 88·7 | 88·7 | 87·9 | 88·5 |
| 0·1 | 34·7 | 40·3 | 46·0 | 52·4 | 58·5 | 64·7 | 69·5 | 73·5 | 76·6 | 89·2 | 88·6 | 88·1 | |
| 0·5 | 36·1 | 41·4 | 47·3 | 53·6 | 59·9 | 66·3 | 71·3 | 75·3 | 78·1 | 90·8 | 90·8 | 89·9 | 90·6 |
| 0·5 | 36·1 | 41·4 | 47·3 | 53·6 | 59·7 | 66·4 | 71·2 | 75·4 | 78·2 | 91·0 | 90·7 | 90·3 | |
| 1·0 | 37·4 | 43·2 | 49·1 | 55·7 | 62·5 | 68·8 | 74·0 | 78·1 | 81·4 | 93·7 | 94·1 | 94·0 | 93·9 |
| 1·0 | 37·4 | 43·1 | 49·1 | 55·7 | 62·4 | 68·7 | 74·1 | 78·3 | 81·5 | 93·7 | (94·7) | 94·1 | |
| 2·0 | 39·9 | 45·9 | 52·2 | 58·8 | 65·5 | 72·2 | 77·5 | 82·0 | 85·4 | 98·0 | 98·6 | 98·7 | 98·8 |
| 2·0 | 39·9 | 45·8 | 52·1 | 58·9 | 65·4 | 72·1 | 77·6 | 82·0 | 85·4 | 98·4 | 98·8 | 98·8 | |
| 3·0 | 42·6 | 48·6 | 55·3 | 62·2 | 69·0 | 75·6 | 81·1 | 85·4 | 88·5 | 101·8 | 101·5 | 101·1 | 101·5 |
| 3·0 | 42·6 | 48·7 | 55·3 | 62·2 | 69·3 | 75·6 | 81·0 | 85·3 | 88·7 | 100·8 | 101·7 | 101·9 | |

Tabelle 2.

Bromnatrium in Äthylalkohol mit $n$ norm. Methylalkohol.

| $n$ | 10 | 20 | 40 | 80 | 160 | 320 | 640 | 1280 | 2560 | $\lambda_\infty$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | | | 160—640 | 320—1280 | 640—2560 | Mittel |
| 0·5 | — | — | 25·5 | 28·6 | 32·6 | 35·7 | 38·3 | 40·7 | 42·8 | 47·9 | 47·9 | 47·4 | 47·7 |
| 1·0 | — | 23·2 | 26·5 | 30·1 | 33·8 | 36·8 | 39·5 | 41·4 | 43·1 | 49·1 | 49·3 | 49·2 | 49·2 |
| 1·0 | — | — | 26·5 | 30·1 | 33·7 | 36·8 | 39·4 | 41·4 | 42·9 | 48·9 | 49·3 | 49·7 | |
| 2·0 | — | — | 28·2 | 32·1 | 35·8 | 39·0 | 41·6 | 43·7 | 45·6 | 51·6 | 51·8 | 51·6 | 51·8 |
| 2·0 | — | — | 28·2 | 32·0 | 35·8 | 39·0 | 41·7 | 43·9 | 45·3 | 51·8 | 52·2 | 51·6 | |

Für $n = 0$ ist $\lambda_\infty$ 46·3.

Tabelle 3.

Chlorwasserstoff in Methylalkohol mit $n$ norm. Äthylalkohol.

Für $n = 0$ ist $\lambda_\infty$ 46·3.

Tabelle 3.

Chlorwasserstoff in Methylalkohol mit $n$ norm. Äthylalkohol.

| $n$ | 10 | 20 | 40 | 80 | 160 | 320 | 640 | 1280 | 2560 | $\lambda_\infty$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | | | 160–640 | 320–1280 | 640–2560 | Mittel |
| 0 | 116·1 | 130·6 | 143·0 | 155·4 | 165·2 | 173·1 | 179·9 | 184·8 | 188·0 | 204·5 | 204·7 | (201·8) | |
| 0 | 117·4 | 130·6 | 143·3 | 155·4 | 165·2 | 173·3 | 179·9 | 184·7 | 188·5 | 205·0 | 204·1 | 203·2 | 204·3 |
| 0 | 117·4 | 131·8 | 144·3 | 156·6 | 166·5 | 174·3 | 180·2 | 185·5 | 189·2 | 203·5 | 204·4 | 204·7 | |
| 0·5 | 114·6 | 126·7 | 139·7 | 150·8 | 159·6 | 168·7 | 174·6 | 180·0 | 184·2 | 200·4 | 200·0 | 200·3 | 200·4 |
| 0·5 | — | 126·2 | 139·7 | 151·1 | 159·5 | 168·2 | 174·6 | 180·2 | — | 200·4 | 200·6 | — | |
| 1·0 | 111·6 | 125·0 | 137·8 | 148·7 | 158·5 | 166·3 | 172·5 | 177·7 | 181·4 | 196·4 | 197·1 | 196·6 | 196·9 |
| 1·0 | 111·6 | 124·9 | 137·9 | 148·6 | 158·3 | 166·1 | 172·7 | 177·6 | 181·6 | 197·2 | 197·2 | 196·8 | |
| 2·0 | 106·2 | 118·5 | 131·2 | 142·0 | 151·5 | 159·6 | 166·1 | 171·2 | 175·2 | 191·0 | 191·0 | 190·8 | 190·9 |
| 2·0 | 106·0 | 118·7 | 131·0 | 142·1 | 151·7 | 159·7 | 166·0 | 171·5 | 175·1 | 190·6 | 191·5 | 190·6 | |
| 3·0 | 99·6 | 111·8 | 123·9 | 134·3 | 144·0 | 151·7 | 158·1 | 162·9 | 167·0 | 182·1 | 182·0 | 182·3 | 182·1 |
| 3·0 | 99·8 | 112·3 | 123·8 | 134·3 | 143·5 | 151·4 | 157·8 | 162·7 | 166·7 | 182·1 | 182·0 | 182·0 | |

Tabelle 4.

Bromnatrium in Methylalkohol mit $n$ norm. Äthylalkohol.

| $n$ | 20 | 40 | 80 | 160 | 320 | 640 | 1280 | 2560 | $\lambda_\infty$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | | 160–640 | 320–1280 | 640–2560 | Mittel |
| 0 | 66·0 | 73·3 | 79·4 | 84·6 | 89·3 | 92·7 | 95·6 | 97·8 | 106·6 | 106·3 | 106·5 | 106·5 |
| 0·5 | 64·1 | 70·6 | 77·2 | 83·0 | 87·5 | 90·9 | 94·0 | 96·0 | 104·5 | 105·0 | 104·6 | 104·5 |
| 0·5 | 64·0 | 70·7 | 77·1 | 82·7 | 87·2 | 90·6 | 93·5 | 95·9 | 104·2 | 104·3 | 104·4 | |
| 1·0 | 62·7 | 69·6 | 75·6 | 80·8 | 85·3 | 88·7 | 91·4 | 93·3 | 102·0 | 101·9 | 101·2 | 101·8 |
| 1·0 | 62·6 | 69·6 | 75·8 | 81·1 | 85·8 | 89·1 | 92·2 | 93·8 | 102·8 | 103·1 | 101·8 | |
| 2·0 | 59·8 | 66·4 | 72·4 | 77·5 | 82·0 | 85·4 | 87·9 | 90·5 | 98·8 | (98·0) | 99·1 | 99·1 |
| 2·0 | 59·9 | 66·4 | 72·4 | 77·5 | 81·9 | 85·5 | 88·3 | 90·5 | 99·0 | 99·3 | 99·1 | |
| 3·0 | 57·0 | 63·5 | 69·3 | 74·3 | 78·5 | 81·8 | 84·3 | 86·4 | 94·5 | 94·1 | 94·3 | 94·4 |
| 3·0 | 57·1 | 63·5 | 69·3 | 74·4 | 78·8 | 81·9 | 84·6 | 86·6 | 94·5 | 94·4 | 94·6 | |

## C. Leitfähigkeiten in einer äquimolekularen Mischung von Methyl- und Äthylalkohol.

Tabelle 5. Chlorwasserstoff in der äquimolaren Mischung.

| 10 | 20 | 40 | 80 | 160 | 320 | 640 | 1280 | 2560 | $\lambda_\infty$ 160—640 | 320—1280 | 640—2560 | Mittel |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 63·3 | 72·0 | 80·5 | 89·6 | 98·6 | 106·0 | 112·0 | 117·0 | 120·9 | 134·9 | 135·8 | 136·0 | 135·0 |
| 63·6 | 72·0 | 80·7 | 89·2 | 98·3 | 105·7 | 111·4 | 116·5 | 120·1 | 133·4 | 135·0 | 134·9 | |

Tabelle 6. Bromnatrium in der äquimolekularen Mischung.

| 20 | 40 | 80 | 160 | 320 | 640 | 1280 | 2560 | $\lambda_\infty$ 160—640 | 320—1280 | 640—2560 | Mittel |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 38·5 | 43·2 | 48·2 | 52·5 | 56·3 | 59·4 | 62·0 | 64·0 | 70·7 | 71·3 | 72·1 | 71·2 |
| 38·4 | 43·2 | 48·3 | 52·7 | 56·6 | 59·2 | 61·9 | 63·9 | 70·4 | 70·9 | 71·7 | |

## D. Diskussion der Resultate.

Wasserzusätze zu alkoholischen Lösungen von Elektrolyten beeinflussen, wie in der Einleitung erwähnt, die Leitfähigkeit in ganz verschiedener Weise, je nachdem, ob der in Lösung befindliche Elektrolyt eine starke Säure oder ein Salz ist. Ersetzt man hingegen das Wasser durch einen anderen Alkohol, als den als Lösungsmittel dienenden, so verschwindet, wie aus den oben mitgeteilten Versuchen abgeleitet werden kann, der Unterschied zwischen dem Verhalten von Säuren und Salzen. Zusatz von Methylalkohol zur äthylalkoholischen Lösung von Chlorwasserstoff wirkt bei kleinen Konzentrationen ($n = 0{\cdot}05$ oder $0{\cdot}1$) fast gar nicht auf die Leitfähigkeit ein. Die in Tabelle 1 angegebenen $\lambda_\infty$ für diese $CH_4O$-Konzentrationen sind innerhalb der Versuchsfehler fast identisch mit dem $\lambda_\infty$ für reinen Äthylalkohol (89). Steigt der $CH_4O$-Gehalt stärker an, so nimmt auch die Leitfähigkeit zu. Vergleicht man die so erhaltenen $\lambda_\infty$-Werte mit den unter gleichen Umständen für Bromnatrium erhaltenen, so findet man, dass die Änderungen in der *HCl*- und der *NaBr*-Reihe vollständig parallel gehen. Man sieht dies am besten, wenn man $\lambda_\infty$ für *HCl* in absolutem Alkohol aus den für *NaBr* für reinen und für $CH_4O$ enthaltenden Alkohol zurückrechnet nach der einfachen Formel:

$$\lambda_{\infty\, HCl_0} = \frac{\lambda_{\infty\, NaBr_0} \cdot \lambda_{\infty\, HCl_n}}{\lambda_{\infty\, NaBr_n}}.$$

Für $\lambda_{\infty NaBr_0}$ wurde der von H. Goldschmidt und P. Dahll[1]) gefundene Wert 46·3 eingesetzt. In der folgenden Zusammenstellung sind die aus den Werten mit $n = 0{\cdot}5$ bis 2·0 berechneten Werte für $\lambda_{\infty HCl_0}$ enthalten. Ebenso das $\lambda_{\infty HCl_0}$, das sich aus dem Versuche mit der äquivalentmolekularen Lösung (äq.) berechnet. $\lambda_{\infty HCl_0}$ ist, wie aus den früheren Arbeiten über die Leitfähigkeit von *HCl* in wasserfreiem Äthylalkohol hervorgeht, im Mittel zu 89 zu setzen.

Tabelle 7. Berechnung von $\lambda_{\infty HCl_0}$ in $C_2H_6O$.

| $n =$ | 0·5 | 0.1 | 0·2 | äq. |
|---|---|---|---|---|
| *HCl* | 90·6 | 93·9 | 98·5 | 135·0 |
| *NaBr* | 47·7 | 49·2 | 51·8 | 71·2 |
| $\lambda_{\infty HCl_0}$ | 87·9 | 88·4 | 88·0 | 87·8 |

In analoger Weise lässt sich $\lambda_{\infty HCl_0}$ für die methylalkoholische Lösung berechnen. Für $\lambda_{\infty NaBr_0}$ wurde das Mittel aus dem hier mitgeteilten Wert (106·5) und des von Goldschmidt und Dahll gefundenen (106·7) genommen, also 106·6.

Tabelle 8. Berechnung von $\lambda_{\infty HCl_0}$ in $CH_4O$.

| $n =$ | 0·5 | 1·0 | 2·0 | 3·0 | äq. |
|---|---|---|---|---|---|
| *HCl* | 200·4 | 196·9 | 190·9 | 182·1 | 135·0 |
| *NaBr* | 104·5 | 101·8 | 99·1 | 94·4 | 71·2 |
| $\lambda_{\infty HCl_0}$ | 204·4 | 206·3 | 205·4 | 205·6 | 201·9 |

Für $\lambda_{\infty HCl_0}$ wurde 204·2 gefunden, die berechneten Werte stimmen damit befriedigend überein.

Nach Analogie mit dem Verhalten wasserhaltiger Alkohollösungen von *HCl* und ähnlichen Säuren muss man annehmen, dass in einer Lösung, die zweierlei Alkohole enthält, das Wasserstoffion zwischen denselben verteilt ist. Wenn z. B. *HCl* in Äthylalkohol, der im Liter $n$ Mol Methylalkohol enthält, gelöst ist, so müsste folgende Beziehung bestehen:

$$\frac{(C_2H_5OH, H)' [n - (CH_3OH, H)']}{(CH_3OH, H)'} = r.$$

Dies müsste sich durch eine Änderung von $\lambda_\infty$ zeigen, die eine andere wäre, als die aus der Änderung von $\lambda_\infty$ in den Lösungen von

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **114**, 1 (1924).

*NaBr* berechnete. Nur in dem Falle wäre die fehlende grössere Beeinflussung der Leitfähigkeit des Chlorwasserstoffs zu erklären, wenn die Ionen $(C_2H_5OH, H)'$ und $(CH_3OH, H)'$ in beiden Alkoholen dieselbe Wanderungsgeschwindigkeit besässen.

Dies scheint aber in der Tat der Fall zu sein. In der Abhandlung von H. Goldschmidt und P. Dahll ist der Versuch gemacht[1]), die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen in Methyl- und Äthylalkohol nach einem Vorschlag von P. Walden abzuleiten, indem die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen $K'$ und $Cl'$ in den beiden Alkoholen einander gleichgesetzt werden. Vergleicht man nun die so errechneten Wanderungsgeschwindigkeiten in den beiden Alkoholen miteinander, so zeigt es sich, dass der Quotient $\frac{\text{Methylalkohol}}{\text{Äthylalkohol}}$ für alle Ionen beinahe gleich ist, er schwankt zwischen 2·2 und 2·34. Die Mittelzahl ist 2·3. Damit findet man, dass die Wanderungsgeschwindigkeit von $(CH_3OH, H)'$ in Äthylalkohol 65 sein sollte, die des Ions $(C_2H_5OH, H)'$ in Methylalkohol 148·4. Nun ist nach der genannten Zusammenstellung die Wanderungsgeschwindigkeit des Ions $(CH_3OH, H)'$ in Methylalkohol 149·5, die des Ions $(C_2H_5OH, H)'$ in Äthylalkohol 64·5. Ein Austausch von $(CH, OH, H)'$ und $(C_2H_5OH, H)'$ in den beiden Alkoholen könnte demnach keinen merklichen Unterschied in der Leitfähigkeit hervorbringen.

## Zusammenfassung.

1. Die Leitfähigkeit von Chlorwasserstoff in Äthylalkohol mit Zusätzen von Methylalkohol von 0·05 norm. bis 3·0 norm. wurde untersucht. Während kleine $CH_4O$-Zusätze die Leitfähigkeit nicht merklich änderten, war von $n = 0{\cdot}5$ an eine stetige Steigerung der Leitfähigkeit wahrzunehmen.

2. Die Leitfähigkeit von Bromnatrium in Äthylalkohol mit Zusätzen von Methylalkohol (0·5 bis 2·0 norm.) wurde untersucht. Sie erwies sich als mit dem $CH_4O$-Zusatz steigend.

3. Die Leitfähigkeit von Chlorwasserstoff in Methylalkohol mit Äthylalkoholzusätzen (0·5 bis 0·3 norm.) zeigte mit wachsendem $C_2H_6O$-Gehalt abnehmende Werte.

4. Die Leitfähigkeit von Bromnatrium in Methylalkohol mit Äthylalkoholzusätzen zeigte ein entsprechendes Verhalten.

---

[1]) Loc. cit., S. 12.

5. Die Zunahme der Leitfähigkeit von Chlorwasserstoff in Äthylalkohol mit Methylalkoholzusätzen und die Abnahme der Leitfähigkeit in Methylalkohol mit Äthylalkoholzusätzen ist proportional der Zunahme, bzw. Abnahme der Leitfähigkeit in den entsprechenden Bromnatriumlösungen.

6. Chlorwasserstoff und Bromnatrium wurden auf ihre Leitfähigkeit in einer Mischung von äquivalenten Mengen Methyl- und Äthylalkohol geprüft.

---

Diese Arbeit ist mit Unterstützung von „Statens videnskabelige Forskningsfond“ ausgeführt, wofür wir unseren Dank aussprechen.

Oslo, Chem. Universitätslaboratorium.
Oktober 1925.

# Über die Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten.

Von

**Gerhard Schmid.**

(Aus dem Labor. für physik. Chemie u. Elektrochemie der Techn. Hochschule Stuttgart.)

(Eingegangen am 10. 11. 25.)

## 1. Ableitung einer neuen Berechnungsmethode.

Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten einer Reaktion erster Ordnung geschieht bekanntlich nach der Gleichung

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} (\log c_1 - \log c_2)\ ^{1}),$$

wo $c_1$ die Konzentration des sich umsetzenden Stoffes zur Zeit $t_1$ und $c_2$ diejenige zur Zeit $t_2$ bedeutet. Die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion $n$ter Ordnung erhält man für äquimolekulare Ausgangslösungen aus der Gleichung

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \left( \frac{1}{c_2^{n-1}} - \frac{1}{c_1^{n-1}} \right)^{1}).$$

Allgemein ist also $k = \frac{1}{t_2 - t_1} (l_1 - l_2)$,

wenn für Reaktionen erster Ordnung $l = \log c$ und für Reaktionen $n$ter Ordnung $l = -\frac{1}{c^{n-1}}$ ist. Hat man nun $\nu$-Messungen der Konzentrationen $c$ bzw. der durch sie bestimmten Grössen $l$ gemacht, so bestimmte man bisher die endgültige Konstante meist dadurch, dass man aus dem ersten und den $(\nu - 1)$ übrigen $l$-Werten $(\nu - 1)$ Konstanten berechnete und aus ihnen das arithmetische Mittel nahm, so dass die endgültige Konstante also erhalten wird nach

$$k_1 = \frac{1}{\nu - 1} \left( \frac{l_1 - l_2}{t_2 - t_1} + \frac{l_1 - l_3}{t_3 - t_1} + \frac{l_1 - l_4}{t_4 - t_1} + \cdots + \frac{l_1 - l_\nu}{t_\nu - t_1} \right). \qquad (1)$$

Moesveld[2]) hat nun gezeigt, dass diese Methode der Konstantenberechnung eine ungeeignete ist. Denn, nehmen wir an, die Beob-

[1]) Für exakte Rechnung sind diese Konstanten noch mit 0·4343 bzw. $(n - 1)$ zu dividieren.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **103**, 481 (1923).

achtungsgrössen $l$ seien von gleicher Genauigkeit, so sind es auch die Differenzen $(l_1 - l_2)$, $(l_1 - l_3)$, ... Diese Differenzen werden aber samt ihren im Mittel gleich grossen Fehlern mit höchst verschiedenen Zeitdifferenzen dividiert. Die Genauigkeit der Glieder in der Klammer ist daher eine sehr verschiedene. Es ist aber sehr unzweckmässig, aus verschieden genauen Grössen das arithmetische Mittel zu nehmen. Die Methode hat ferner den Nachteil, dass die Grösse $l_1$ $(\nu - 1)$mal so oft vorkommt wie die anderen Beobachtungsgrössen $l$. Ein kleiner Fehler der Grösse $l_1$ wirkt also unverhältnismässig stark auf die Konstante.

Es gibt noch eine zweite, seither seltener benützte Berechnungsmethode, die diese Nachteile auf den ersten Blick nicht zu haben scheint, bei näherer Untersuchung sich aber als noch ungünstiger erweist. Man benutzt bei ihr zur Berechnung der Einzelkonstanten immer zwei benachbarte $l$-Werte und die zugehörigen Zeiten und nimmt aus ihnen das arithmetische Mittel. Die endgültige Konstante wird dann

$$k_{\mathrm{II}} = \frac{1}{\nu - 1}\left(\frac{l_1 - l_2}{t_2 - t_1} + \frac{l_2 - l_3}{t_3 - t_2} + \frac{l_3 - l_4}{t_4 - t_3} + \cdots + \frac{l_{\nu-1} - l_\nu}{t_\nu - t_{\nu-1}}\right). \quad (2)$$

Hier sind zwar, wenn man die Zeitdifferenzen immer gleich gross nimmt, die Glieder in der Klammer alle gleich genau. Besser gesagt sind sie gleich ungenau; denn die Differenzen der Beobachtungen $l$ werden hier immer durch kleine Zeitdifferenzen dividiert. Während also bei der ersten Methode die Genauigkeit der Glieder in der Klammer allmählich zunahm, bleiben hier alle Glieder ebenso ungenau wie das erste, und man kommt schon deshalb zu keinem guten Resultat. Noch schlimmer ist, wie Wagner[1]) zeigt, dass bei gleichen Zeitdifferenzen, also gerade dann, wenn die Genauigkeit der Glieder gleich ist, die mittleren Messungen vollständig herausfallen; man braucht nur die mit gleichen Nennern versehenen Glieder der Klammer zu addieren, um dies zu sehen. Es wird dann

$$k = \frac{1}{\nu - 1} \cdot \frac{l_1 - l_2 + l_2 - l_3 + l_3 - l_4 \pm \cdots + l_{\nu-1} - l_\nu}{t_2 - t_1} = \frac{l_1 - l_\nu}{t_\nu - t_1}.$$

Die mittleren Beobachtungen haben also auf $k$ gar keinen Einfluss, das Gesamtresultat ist hier genau dasselbe wie der letzte Einzelwert allein bei der ersten Methode.

Um diese Mängel zu beseitigen, hat Moesveld (loc. cit.) vorgeschlagen, die Geschwindigkeitskonstanten nach der Methode der kleinsten Quadrate zu berechnen. Die Berechnungsmethode, die Moesveld dar-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **115**, 130 (1925).

auf gründet, und auf die erst im zweiten Abschnitt näher eingegangen werden soll, hat aber den Nachteil, dass man entweder mit der Ansetzung der Zeiten $t$ nicht unabhängig ist, was bei Messungen, die länger als einen Tag dauern, oft recht unangenehm empfunden wird, oder dass man sehr umständliche Rechenarbeit leisten muss. Sie ist auch, wie Wagner zeigt, in der Form wie sie Moesveld angibt, nur auf solche Messungen anzuwenden, bei denen die $l$-Werte alle gleiche Genauigkeit haben.

Es soll nun im folgenden eine neue Berechnungsmethode entwickelt werden, die alle diese Mängel nicht besitzt, und die den Vorzug der Einfachheit mit dem der Genauigkeit verbindet. Nach der Definition ist

$$k = \frac{l_a - l_b}{t_b - t_a} = \frac{l_c - l_d}{t_d - t_c} = \frac{l_e - l_f}{t_f - t_e} = \cdots,$$

wo $l_a, l_b, l_c, \ldots$ Beobachtungswerte zu den beliebigen Zeiten $t_a, t_b, t_c, \ldots$ sind. Durch korrespondierende Addition erhält man daraus

$$k = \frac{l_a - l_b + l_c - l_d + l_e - l_f \pm \cdots}{t_b - t_a + t_d - t_c + t_f - t_e \pm \cdots}.$$

In dieser Gleichung für $k$ kommen die Grössen $l$ alle nur einmal und ohne verschiedenen Faktor vor. Halten wir also an der vorhin gemachten Voraussetzung fest, dass sie alle von gleicher mittlerer Genauigkeit seien, so hat der Fehler eines jeden den gleichen Einfluss auf das Resultat. Wir haben damit unser Problem schon gelöst. Da wir den Indizes $a, b, c, \ldots$ keine bestimmte Bedeutung gegeben haben, so bleibt noch die Frage, wie die Messungen am besten auf die Formel zu verteilen sind. Offenbar ist diese Verteilung für die Genauigkeit des Zählers ohne Belang; hier werden $\nu$ zufällige teils positive, teils negative Fehler zur Hälfte addiert, zur Hälfte subtrahiert. Bei gleicher Genauigkeit des Zählers wird aber die Konstante $k$ um so genauer, je grösser der Nenner ist. Den grösstmöglichen Nenner hat folgende Formel:

$$k_{\mathrm{III}} = \frac{l_1 + l_2 + l_3 + \cdots + l_{\frac{\nu}{2}} - \left(l_{\frac{\nu}{2}+1} + l_{\frac{\nu}{2}+2} + \cdots + l_\nu\right)}{t_{\frac{\nu}{2}+1} + t_{\frac{\nu}{2}+2} + \cdots + t_\nu - \left(t_1 + t_2 + t_3 + \cdots + t_{\frac{\nu}{2}}\right)}, \qquad (3)$$

wo $t_1 < t_2 < t_3 < \ldots$ Dabei ist, wie aus der Ableitung hervorgeht, zu beachten, dass genau gleich viele Beobachtungsgrössen und -zeiten addiert wie subtrahiert werden. In Worten ergibt sich folgende Berechnungsmethode:

**Man berücksichtige eine gerade Anzahl von Messungen der Konzentration des reagierenden Stoffes, addiere die Logarithmen**

**bzw. die Potenzen $-\frac{1}{c^{n-1}}$ der ersten Hälfte und ziehe davon die Summe der Logarithmen bzw. der Potenzen $-\frac{1}{c^{n-1}}$ der zweiten Hälfte ab. Ferner addiere man die zweite Hälfte der Zeiten und ziehe davon die Summe der ersten Hälfte der Zeiten ab. Dividiert man die erste Differenz durch die zweite, so erhält man die Geschwindigkeitskonstante.**

Diese Methode ist wesentlich besser als die alten Methoden; sie steht auch, wie im zweiten Abschnitt gezeigt werden soll, der Methode der kleinsten Quadrate an Genauigkeit nicht nach und erfordert dabei weniger Rechenarbeit als alle seitherigen Methoden.

Die Methode ist abgeleitet unter der Voraussetzung, dass die $l$-Werte in jeder Konzentrationsgegend den gleichen mittleren Fehler haben, und liefert nur bei Erfüllung dieser Voraussetzung die bestmöglichen Konstanten. Es besteht also noch die Aufgabe, sie zu verallgemeinern. Nehmen wir an, die Messungen $l_1$, $l_2$, $l_3$, ... haben das Gewicht $p_1$, $p_2$, $p_3$, ...; d. h. sie sollen so berücksichtigt werden, als wären sie $p_1$, $p_2$, $p_3$, ...mal so oft gemacht als irgendeine Messung, der wir das Gewicht 1 geben. Dann geht Formel (3) offenbar über in

$$k_{IV} = \frac{p_1 l_1 + p_2 l_2 + p_3 l_3 + \cdots + p_{x-1} l_{x-1} - (p_x l_x + p_{x+1} l_{x+1} + \cdots + p_\nu l_\nu)}{p_x t_x + p_{x+1} t_{x+1} + \cdots + p_\nu t_\nu - (p_1 t_1 + p_2 t_2 + p_3 t_3 + \cdots + p_{x-1} t_{x-1})},$$

wobei $x$ so zu wählen ist, dass die Summe der Gewichte der positiven Glieder gleich der Summe der Gewichte der negativen Glieder ist, was aus der Ableitung ohne weiteres hervorgeht. Da kleine Unterschiede im Gewicht fast keinen Einfluss auf das Resultat ausüben, so kann man zur Vereinfachung der Rechnung die Gewichtszahlen, deren genaue Ermittlung nachher besprochen werden soll, unbedenklich auf ganze Zahlen auf- und abrunden. Zur näheren Erläuterung diene folgendes Beispiel, das der Arbeit Wagners[1]) entnommen ist:

| $t$ | $l$ | $p$ (abgerundet) |
|---|---|---|
| 0 | — 20·0 | 16 |
| 72 | — 26·0 | 6 |
| 120 | — 30·0 | 3 |
| 192 | — 36·0 | 1·5 |
| 240 | — 40·0 | 1 |

Man hat nun zuerst die Stelle $S$ zu suchen, vor und nach der die Summe der Gewichte gleich gross ist. Sie liegt hier ungefähr zwischen

[1]) Loc. cit., S. 134.

dem ersten und zweiten Wert; denn es ist $p_1 = 16$ und $p_2 + p_3 + p_4 + p_5 = 11{\cdot}5$. Um die beiden Gewichtssummen genau auszugleichen, müssen wir einige Gewichte ändern. Man kann nun aus Gründen, die erst im zweiten Abschnitt besprochen werden können, ohne Gefahr für die Genauigkeit die Gewichte um so mehr vergrössern, je weiter sie von der Stelle $S$ zeitlich entfernt sind, bzw. um so mehr verkleinern, je näher sie an $S$ sind. Ja eine solche Gewichtsverschiebung ist sogar bis zu einem gewissen Grad erwünscht, sie steigert die Genauigkeit. Wir können also, um die Gewichtssummen auszugleichen, entweder das erste Gewicht auf 11·5 herabsetzen, wodurch die Gewichtsverhältnisse fast nicht verschoben werden, oder besser, da eine (nicht zu starke) Verschiebung erwünscht ist, wir lassen die Gewichte der ersten beiden Messungen unverändert und setzen für die dritte, vierte und fünfte Messung die Gewichte 4, 3, 3 statt 3, $1^1/_2$, 1. Wir erhalten dann

$$k = \frac{-16 \cdot 20 + (6 \cdot 26 + 4 \cdot 30 + 3 \cdot 36 + 3 \cdot 40)}{6 \cdot 72 + 4 \cdot 120 + 3 \cdot 192 + 3 \cdot 240 - 16 \cdot 0} = 0{\cdot}0833.$$

Wie man sieht, ist bei Einführung der abgerundeten Gewichtszahlen die Rechenarbeit immer noch kleiner als bei den alten Methoden. Voraussetzung ist nur, dass die Gewichtsverhältnisse bekannt sind, zu deren Ermittlung wir uns jetzt wenden.

Das Verhältnis der Gewichte erhält man aus den mittleren Fehlern $m_1, m_2, m_3, \ldots$ der Beobachtungsgrössen $l_1, l_2, l_3, \ldots$ nach der Gleichung

$$p_1 : p_2 : p_3 : \cdots = \frac{1}{m_1^2} : \frac{1}{m_2^2} : \frac{1}{m_3^2} : \cdots ^{1}).$$

Um also über die Gewichtsverhältnisse ins klare zu kommen, muss man, bevor man zu den kinetischen Messungen schreitet, die mittleren Fehler der Grössen $l$ (nicht der Grössen $c$!) für einige der in Frage kommenden Konzentrationen bestimmen nach der Formel

$$m_l = \frac{\sqrt{f_1^2 + f_2^2 + f_3^2 + \cdots}}{\sqrt{n-1}},$$

deren Bedeutung und Anwendung aus Ostwald-Luthers Handbuch, 4. Aufl., S. 9 und 10 zu ersehen ist. Daraus erhält man die Gewichte der Grössen $l$ für die betreffenden Konzentrationen, indem man dem ungenauesten Wert das Gewicht 1 beilegt und die übrigen Gewichte nach obiger Formel berechnet. Durch passende Interpolation kann man aus einigen so bestimmten Gewichten die Gewichte in sämtlichen

[1]) Ableitung der Formeln siehe die Lehrbücher der Methode der kleinsten Quadrate, z. B. Weitbrecht (Göschen), Hegemann (Aus Natur und Geisteswelt), Helmert u. a.

Konzentrationsgebieten bestimmen, da es ja bei den Gewichtszahlen auf grosse Genauigkeit nicht ankommt. Ist diese Gewichtsverteilung für eine bestimmte Reaktion einmal festgelegt, so kann man sie für sämtliche kinetische Messungen an dieser Reaktion verwenden.

Dies ist die genaueste Methode zur Gewichtsermittlung, vielfach wird man aber das Verhältnis der mittleren Fehler $m_c$ der Konzentrationen schätzen können. In diesem Fall kann man nach der Formel

$$p_1 : p_2 : p_3 : \cdots = \left(\frac{c_1^n}{m_{c_1}}\right)^2 : \left(\frac{c_2^n}{m_{c_2}}\right)^2 : \left(\frac{c_3^n}{m_{c_3}}\right)^2 : \cdots,$$

wo $n$ die Reaktionsordnung vorstellt, die Gewichtsverhältnisse der $l$-Werte für die verschiedenen Konzentrationen $c_1$, $c_2$, $c_3$, ... berechnen. Ist beispielsweise $m_c$ konstant: $m_{c_1} = m_{c_2} = m_{c_3} = \cdots$, was man etwa bei reinen Titrationsfehlern annehmen kann, so verhalten sich die Gewichte $p_1 : p_2 : p_3 : \ldots = c_1^{2n} : c_2^{2n} : c_3^{2n} : \ldots$

Da bei der in nachfolgender Arbeit beschriebenen Titration von Cyanamid mit Silbernitrat der Hauptfehler wahrscheinlich in einer langsamen und schwachen Löslichkeit des Silbercyanamids in überschüssigem Ammoniak zu suchen ist, der dann um so grösser wird, je grösser die Niederschlagsmenge ist, so ist dort, vor allem auch der Einfachheit halber, die freilich sicher nicht genaue Annahme bevorzugt, dass der prozentuale Fehler für jede Konzentration gleich gross ist:

$$\frac{m_{c_1}}{c_1} = \frac{m_{c_2}}{c_2} = \frac{m_{c_3}}{c_3} = \ldots$$

Dann wird für Reaktionen 1. Ordnung:

$$p_1 : p_2 : p_3 : \ldots = 1 : 1 : 1 : \ldots$$

Die Konstanten in nachfolgender Arbeit sind daher nach Formel (3) berechnet, und zwar sind immer sämtliche ausgeführten Titrationen angegeben; wo eine ungerade Anzahl von Titern aufgeführt ist, ist bei der Berechnung der mittlere Wert nicht berücksichtigt. Als Beispiel führe ich eine Messungsreihe mit 0·25 norm. $HNO_3$ und 0·25 norm. $CNNH_2$ ohne Neutralsalz als Ausgangsstoffen an. Temperatur 25°. Zum Vergleich ist in der letzten Spalte die Konstante nach einer der alten Methoden berechnet.

Ein Nachteil der Methode ist, dass bei der Konstantenberechnung nicht entdeckt werden kann, ob die vorausgesetzte Reaktionsordnung auch tatsächlich erfüllt ist. Man benutzte dazu bisher vor allem die Gleichung (2), auch wenn man die Konstante nach Gleichung (1) berechnet hatte. Ein Gang der Einzelkonstanten zeigte sofort, dass die Reaktionsordnung nicht erfüllt war. Als wesentlich empfindlichere

| Zeit ($t$) in Min. | $cm^3$ $^1/_{10}$ norm. $AgNO_3$ ($c$) | $\log c$ ($l$) | $\frac{1}{t} \log \frac{c_1}{c}$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 24·5 | 1·3892 | — |
| 120 | 23·3 | 1·3674 | 0·000182 |
| 360 | 21·2 | 1·3262 | 0·000175 |
| 600 | 18·8 | 1·2742 | 0·000192 |
| 1. Summe: 1080 | | 1. Summe: 5·3570 | |
| 1380 | 14·4 | 1·1584 | 0·000167 |
| 1800 | 11·8 | 1·0719 | 0·000176 |
| 3000 | 7·5 | 0·8751 | 0·000171 |
| 4260 | 4·3 | 0·6335 | 0·000177 |
| 2. Summe: 10440 | | 2. Summe: 3·7389 | Mittel: 0·000177 |
| Differenz der beid. Summen: 9360 | | Differenz der beid. Summen: 1·6181 | |

$$k = \frac{1{\cdot}6181}{9360} = 0{\cdot}000173.$$

Methode möchte ich die graphische vorschlagen: Man trage die Beobachtungswerte $l$ als Ordinaten und die zugehörigen Konzentrationen als Abszissen in ein Koordinatensystem; die erhaltenen Punkte müssen, vorausgesetzt dass die Reaktionsordnung stimmt, auf einer Geraden liegen, deren vorzeichenloser Richtungsfaktor gleich der Geschwindigkeitskonstante ist. Diese anschauliche Methode zur Beurteilung der Reaktionsordnung ist durch keine Rechenmethode zu erreichen. Sie ist in der folgenden Arbeit ausser zur Beurteilung der Reaktionsordnung auch noch zur Prüfung der dort aufgestellten Neutralsalzwirkungsformel benützt worden.

Im nächsten Abschnitt soll in möglichster Kürze noch einiges über das Verhältnis der beschriebenen Berechnungsmethode zur Methode der kleinsten Quadrate besprochen werden, wobei ich die genaue Kenntnis der zitierten Wagnerschen und Moesveldschen Arbeit sowie die wichtigsten Begriffe und Formeln der Methode der kleinsten Quadrate voraussetze.

## 2. Beziehung der neuen Berechnungsmethode zur Moesveldschen bzw. zur Methode der kleinsten Quadrate.

Für den ganzen folgenden Abschnitt sei die Voraussetzung gemacht, dass die Beobachtungsgrössen $l$ bei jeder Konzentration den gleichen mittleren Fehler $m_l$ haben. Denn ist einmal unter dieser Voraussetzung die Formel (3) abgeleitet, so ist über die Einführung der Gewichte in diesem Abschnitt nichts mehr hinzuzufügen. Die Moesveld-

sche Methode, von der wir ausgehen wollen, lässt sich ohnedies nur unter dieser Voraussetzung anwenden.

Es sei nun, wie Moesveld angibt, eine ungerade Zahl $(2\mu + 1)$ von Beobachtungen $l$ in gleichen Zeitabschnitten gemacht. Wegen ihrer besonderen Anordnung bezeichnen wir sie mit $\lambda$. Die Zeit der in der Mitte liegenden Beobachtung $\lambda_0$ sei als Nullpunkt gewählt; die Zeiten vorher seien $\vartheta_{-1}, \vartheta_{-2}, \vartheta_{-3}, \ldots \vartheta_{-\mu}$ (sie sind negativ), diejenigen nachher $\vartheta_1, \vartheta_2, \vartheta_3, \ldots \vartheta_\mu$ und die zugehörigen Beobachtungen $\lambda_{-1}$, $\lambda_{-2}, \lambda_{-3}, \ldots \lambda_{-\mu}$ bzw. $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \ldots \lambda_\mu$. Dann ist nach Moesveld

$$k_V = -\frac{[\vartheta\lambda]}{[\vartheta\vartheta]}.$$

Ganz abgesehen von der genauen Zeiteinteilung, an die man hier gebunden ist, habe ich mich mit dieser Methode deshalb nicht befreunden können, weil den verschiedenen Beobachtungen ein ganz verschiedener Einfluss auf das Resultat zukommt; denn sie sind ja mit ganz verschiedenen Faktoren multipliziert. So braucht man z. B. die Messung $\lambda_0$ gar nicht auszuführen, denn sie kommt in der Gleichung gar nicht oder höchstens mit 0 multipliziert vor, hat also überhaupt keinen Einfluss auf das Resultat. Ein grosser Fehler der zeitlich in der Mitte gelegenen Messungen ändert $k_V$ kaum, ein kleiner Fehler der äusseren dagegen stark. Nun sind aber bei kinetischen Messungen gerade die in der Mitte gelegenen Beobachtungen am genauesten; unsere Voraussetzung, dass die $\lambda$-Werte alle gleich genau bestimmbar sind, bezieht sich nur auf die Genauigkeit der Analysenmethode. Es liegt aber im Wesen der kinetischen Messungen, dass die anfänglichen Messungen bei der relativ grossen Reaktionsgeschwindigkeit infolge nicht so präziser Reaktionsstoppung, mangelhaften Temperaturausgleichs u. ä. und ebenso die Messungen am Schluss infolge der Entstehung von Nebenprodukten, nicht genau äquivalenter Ausgangslösung u. ä. besonders stark abweichende Werte geben, während gerade die mittleren Messungen der betreffenden Reaktionsordnung am besten entsprechen. Es ist also sicher berechtigt, den äusseren Messungen ein kleineres Gewicht beizulegen als den mittleren, und zwar wollen wir die Gewichte so verteilen, dass sämtliche Messungen den gleichen Einfluss auf das Resultat haben, also umgekehrt proportional zur vorzeichenlosen Zeit $|\vartheta|$. In letzterem liegt freilich eine gewisse Willkür, die zunächst nur durch die wesentliche Rechenvereinfachung, die wir dadurch erhalten, gerechtfertigt wird. Es wird aber nachher der Beweis erbracht, dass, selbst wenn diese Gewichtsverteilung nicht berechtigt wäre, der Einfluss auf den Fehler des Resultats nur gering ist. Führen wir also

die Gewichte $\frac{1}{|\vartheta|}$ ein, so lautet die erste der beiden Normalgleichungen

$$\left[\frac{\vartheta\vartheta}{|\vartheta|}\right](-k)+\left[\frac{\vartheta}{|\vartheta|}\right]\lambda_0=\left[\frac{\vartheta}{|\vartheta|}\lambda\right].$$

Der Faktor $\frac{\vartheta}{|\vartheta|}$ ist $+1$ oder $-1$, je nachdem die zugehörige Messung vor oder nach der Zeit 0 ausgeführt ist. Wenn gleich viele Messungen vor und nach der Zeit 0 ausgeführt werden, fällt daher das Glied $\left[\frac{\vartheta}{|\vartheta|}\right]\lambda_0$ heraus, auch wenn die Zeitabschnitte nicht gleich gross sind. Man kann daher auf die Moesveldsche Zeiteinteilung verzichten und erhält

$$k=-\frac{\left[\frac{\vartheta}{|\vartheta|}\lambda\right]}{\left[\frac{\vartheta\vartheta}{|\vartheta|}\right]}.$$

Setzen wir schliesslich statt der von der Mitte ausgehenden Zählungen $\vartheta$ und $\lambda$ unsere früheren Bezeichnungen $t$ und $l$, wobei $\vartheta_0$ mit $t_0$ bezeichnet werden möge, so dass gilt:

$$\begin{array}{ll}
\vartheta_{-\mu}=t_1-t_0 & \text{und} \quad \lambda_{-\mu}=l_1\\
\cdots\cdots\cdots & \cdots\cdots\\
\vartheta_{-2}=t_{\nu\,\frac{\nu}{2}-1}-t_0 & \lambda_{-2}=l_{\nu\,\frac{\nu}{2}-1}\\
\vartheta_{-1}=t_{\nu\,\frac{\nu}{2}}-t_0 & \lambda_{-1}=l_{\nu\,\frac{\nu}{2}}\\
\vartheta_1=t_{\nu\,\frac{\nu}{2}+1}-t_0 & \lambda_1=l_{\nu\,\frac{\nu}{2}+1}\\
\vartheta_2=t_{\nu\,\frac{\nu}{2}+2}-t_0 & \lambda_2=l_{\nu\,\frac{\nu}{2}+2}\\
\cdots\cdots\cdots & \cdots\cdots\\
\vartheta_\mu=t_\nu-t_0 & \lambda_\mu=l_\nu
\end{array}$$

Dann wird

$$k=-\frac{-l_1-l_2-l_3-\cdots-l_{\nu\,\frac{\nu}{2}}+l_{\nu\,\frac{\nu}{2}+1}+l_{\nu\,\frac{\nu}{2}+2}+\cdots+l_\nu}{-(t_1-t_0)-(t_2-t_0)-\cdots-\left(t_{\nu\,\frac{\nu}{2}}-t_0\right)+\left(t_{\nu\,\frac{\nu}{2}+1}-t_0\right)+\left(t_{\nu\,\frac{\nu}{2}+2}-t_0\right)+\cdots+(t_\nu-t_0)}$$

$$=\frac{l_1+l_2+l_3+\cdots+l_{\nu\,\frac{\nu}{2}}-l_{\nu\,\frac{\nu}{2}+1}-l_{\nu\,\frac{\nu}{2}+2}-\cdots-l_\nu}{-t_1-t_2-t_3-\cdots-t_{\nu\,\frac{\nu}{2}}+t_{\nu\,\frac{\nu}{2}+1}+t_{\nu\,\frac{\nu}{2}+2}+\cdots+t_\nu}.$$

Man erhält also die im ersten Teil abgeleitete Gleichung (3).

Zum Schluss seien noch die mittleren Fehler $M_{\mathrm{I}}$, $M_{\mathrm{II}}$, $M_{\mathrm{III}}$ und $M_{\mathrm{V}}$ der Konstanten $k_{\mathrm{I}}$, $k_{\mathrm{II}}$, $k_{\mathrm{III}}$ und $k_{\mathrm{V}}$ abgeleitet nach der Formel

$$M=\sqrt{\left[\left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)^2\right]}m_l,$$

wo $m_l$ den mittleren Fehler der Beobachtungen $l$ bezeichnet.

$$M_{\mathrm{I}} = \frac{1}{\nu - 1}\sqrt{\left[\frac{1}{t - t_1}\right]^2 + \left[\frac{1}{(t - t_1)^2}\right]}\, m_l,$$

$$M_{\mathrm{II}} = \frac{\sqrt{2}}{\nu - 1}\sqrt{\left[\frac{1}{(\Delta t)^2}\right] - \left(\frac{1}{(\Delta_1 t)(\Delta_2 t)} + \frac{1}{(\Delta_2 t)(\Delta_3 t)} + \cdots + \frac{1}{(\Delta_{\nu-1} t)(\Delta_\nu t)}\right)}\, m_l,$$

wo $(\Delta_1 t)$, $(\Delta_2 t)$, ... das 1., 2., ... Zeitintervall bedeutet.

$$M_{\mathrm{III}} = \frac{\sqrt{\nu}}{t_{\frac{\nu}{2}+1} + t_{\frac{\nu}{2}+2} + \cdots + t_\nu - \left(t_1 + t_2 + t_3 + \cdots + t_{\frac{\nu}{2}}\right)}\, m_l,$$

$$M_{\mathrm{V}} = \sqrt{\frac{1}{[\vartheta\vartheta]}}\, m_l = \frac{\sqrt{[(\nu t - [t])^2]}}{\nu[tt] - [t]^2}\, m_l.$$

Nach diesen Formeln kann man das Genauigkeitsverhältnis der nach den verschiedenen Methoden berechneten Konstanten für eine bestimmte Messung berechnen, allerdings ohne Berücksichtigung der Genauigkeitsschwankung der $l$-Werte bei der kinetischen Messung. Da man auf eine etwa gleichmässige Verteilung der Messungen über den ganzen Messbereich nicht gerne verzichten wird, wollen wir annehmen, es sei eine Anzahl Messungen in genau gleichen Zeitabschnitten gemacht und zwar wollen wir zugunsten der alten Methoden annehmen, es seien neun Messungen, also eine ungerade Zahl, ausgeführt. Wie oben besprochen, muss dann bei der neuen Methode der mittlere Wert unberücksichtigt bleiben. Unter dieser Voraussetzung verhalten sich die mittleren Fehler $M_{\mathrm{I}} : M_{\mathrm{II}} : M_{\mathrm{III}} : M_{\mathrm{V}} = 2{\cdot}89 : 1{\cdot}37 : 1{\cdot}09 : 1{\cdot}00$ [1]). Hieraus ist zu sehen, dass die Genauigkeit der Konstanten III und V beinahe gleich gross ist; damit ist, wenigstens für gleichmässige Verteilung der Messungen, der versprochene Beweis erbracht, dass durch die Einführung der Gewichte $\frac{1}{|\vartheta|}$, selbst wenn sie unberechtigt wäre, die Genauigkeit des Resultats fast nicht gestört wird. Mögen also auch die Gewichte $\frac{1}{|\vartheta|}$ die Genauigkeitsverteilung einer kinetischen Messung nicht genau treffen, so ist ihre Anbringung doch mindestens ebenso berechtigt wie ihre Weglassung, und man wird die im vorigen Abschnitt auf-

[1]) Nebenbei haben wir hier das interessante Resultat, dass $M_{\mathrm{II}}$ kleiner ist als $M_{\mathrm{I}}$. Da $k_{\mathrm{II}}$ gleich dem letzten Einzelwert von $k_{\mathrm{I}}$ ist (S. 9), so geht daraus hervor, dass man bei der ersten Methode bessere Werte erhält, wenn man alle mittleren Konstanten unberücksichtigt lässt; denn diese beeinträchtigen nur das Resultat. Also gerade die verhältnismässig genauen Beobachtungen in der Mitte sind in den alten Methoden so gestellt, dass sie das Resultat verschlechtern.

gestellte Behauptung anerkennen, dass die neue Methode zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten der Methode der kleinsten Quadrate an Genauigkeit nichts nachgibt.

In besonderen Fällen kann man die Einführung der Gewichte $\frac{1}{\vartheta}$ dadurch wieder rückgängig machen, dass man nachträglich, ohne die Rechenarbeit sehr zu vergrössern, abgerundete Gewichte $|\vartheta|$ einführt, bzw. schon vorhandene Gewichte damit multipliziert. $|\vartheta|$ bedeutet dann den zeitlichen Abstand von einer Seite $S$, die so zu wählen ist, dass die Summe der endgültigen Gewichte vor und nach diesem Zeitpunkt gleich gross ist. Da es auf grosse Genauigkeit bei dieser Gewichtsverteilung nicht ankommt, wird man diese Stelle $S$ leicht schätzen können, und man kann sich so, ohne die Rechenarbeit sehr zu erhöhen, der Berechnung durch die Methode der kleinsten Quadrate beinahe beliebig nähern. Hat man sowieso Gewichte eingeführt, so wird man diese immer gerne in diesem Sinne etwas drücken, wie dies in dem Beispiel des vorigen Abschnitts gezeigt ist.

## Zusammenfassung.

Es wird eine neue Methode zur Berechnung von Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten abgeleitet, die weniger Rechenarbeit erfordert als sämtliche seitherigen Methoden, und die an Genauigkeit der Methode der kleinsten Quadrate gleichkommt.

Stuttgart, Anfang November 1925.

# Das Gesetz der Neutralsalzwirkung in konzentrierten Lösungen.

## I. Die Neutralsalzwirkung bei der sauren Hydrolyse des Cyanamids.

Von

**G. Grube** und **G. Schmid.**

(Aus dem Labor. für physik. Chemie u. Elektrochemie der Techn. Hochschule Stuttgart.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 11. 25.)

Schon lange vor der Aufstellung der Theorie der elektrolytischen Dissoziation durch Arrhenius hatten Löwenthal und Lenssen[1]), als sie die Azidität verschiedener Säuren mit Hilfe der Inversion des Rohrzuckers untersuchten, die eigentümliche Entdeckung gemacht, dass Chlorcalcium die Azidität der Salzsäure erhöht, und dass dieselbe Wirkung auch bei anderen Säuren und Salzen mit gemeinsamem Anion auftritt. Diese Neutralsalzwirkung wurde später noch bei anderen durch Säure katalysierten Reaktionen, wie der Esterhydrolyse aufgefunden, und sie äussert sich so, als ob durch den Zusatz des Neutralsalzes die Konzentration der Wasserstoffionen in der Lösung erhöht würde. Ähnlich verschiebt der Zusatz von Neutralsalzen in grösserer Konzentration die Potentiale von Kupfer und von Wasserstoff, wenn sie gegen eine Lösung gemessen werden, die dasselbe Anion wie das Neutralsalz enthält, in dem Sinne, als ob der Gehalt der Lösung an Kupfer-, bzw. Wasserstoffion zunähme. Der Umstand, dass die Neutralsalzwirkung mit dem Massenwirkungsgesetz nicht in Einklang zu bringen ist, da dieses gerade den umgekehrten Effekt fordert, hat seit Bestehen der klassischen Theorie der elektrolytischen Dissoziation eine grosse Zahl von Untersuchungen über diesen Gegenstand veranlasst, ohne eine Aufklärung zu bringen. Erst die neuere Dissoziationstheorie, die die vollkommene Dissoziation der starken Elektrolyte annimmt und den scheinbaren Dissoziationsrückgang mit wachsender Konzentration auf das Wirken der interionischen Kräfte

[1]) Journ. f. prakt. Chemie (1) **85**, 321 (1862).

zurückführt, hat zu Formeln geführt, die die bei der Neutralsalzwirkung gewonnenen experimentellen Ergebnisse befriedigend wiederzugeben gestatten, sofern die Lösungen verdünnt sind.

Die nachfolgenden Versuche hatten ihren Ausgangspunkt aus der Feststellung, dass einerseits die katalytische Wirkung der Salpetersäure bei der Hydrolyse des Cyanamids zu Harnstoff mit wachsender Säurekonzentration wesentlich schneller steigt als die letztere, und dass andererseits in verdünnt saurer Lösung bei diesem Vorgang eine sehr starke Neutralsalzwirkung beobachtet wurde. Sie unterscheiden sich von den meisten bisher über die Neutralsalzwirkung ausgeführten Arbeiten dadurch, dass die Wirkung des Salzzusatzes bis zur Sättigungskonzentration untersucht wurde. Dabei ist es gelungen, ausserordentlich einfache gesetzmässige Beziehungen zwischen Konzentration des Neutralsalzes und Reaktionsgeschwindigkeitskonstante aufzufinden.

## 1. Experimenteller Teil.

Das für die Versuche benutzte Cyanamid wurde nach einer früher ausgearbeiteten Methode[1]) aus Kalkstickstoff dargestellt. Die benutzten Nitrate waren die reinsten im Handel erhältlichen Salze, sie waren vollkommen halogen- und sulfatfrei. Die Versuchstemperatur betrug $25{\cdot}0 \pm 0{\cdot}1°$ C, und die Reaktionslösung wurde jeweils durch Mischen von auf 25° im Thermostaten vorgewärmter Salpetersäure, Cyanamid- und Neutralsalzlösung so hergestellt, dass ihr Gehalt zu Beginn des Versuchs etwa 0·125 Mol Cyanamid pro Liter betrug, die Lösung also etwa 0·25 norm. an Cyanamid war. Der Fortgang der Reaktion wurde durch Titration mit 0·1 norm. Silbernitratlösung[1]) verfolgt, also die Abnahme des Cyanamidgehalts der Lösung bestimmt, da durch die vorhergehende Untersuchung von Grube und Motz[2]) festgestellt war, dass in 0·25 norm. salpetersaurer 0·25 norm. Cyanamidlösung bei 25° praktisch nur der Vorgang

$$CNNH_2 + H_2O \rightarrow CO{<}^{NH_2}_{NH_2} \qquad (1)$$

stattfindet, da die Geschwindigkeit der Verseifung des Harnstoffs nach

$$CO{<}^{NH_2}_{NH_2} + H_2O \rightarrow 2\,NH_3 + CO_2 \qquad (2)$$

unter den angegebenen Versuchsbedingungen so gering ist, dass sie nicht stört. Würde sie eintreten, so würde durch das auftretende Ammoniak ein Teil der katalysierenden Salpetersäure abgestumpft und

[1]) Grube und Krüger, Zeitschr. f. physik. Chemie **86**, 67 (1914).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **118**, 145 (1925).

dadurch ein Sinken der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten erster Ordnung veranlasst. Dies trat bei unseren Versuchen nur dann auf, wenn durch Neutralsalzzusatz die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante den Wert 0·001 überschritten hatte. In neutralsalzfreier 0·25 norm. salpetersaurer Lösung lag die Konstante bei 0·000173. Es wurde also erst bei höheren Salzzusätzen eine geringe Abnahme der Konstanten

Tabelle 1.

Versuchslösung: 0·25 norm. $CNNH_2$, 0·25 norm. $HNO_3 + LiNO_3$.
Temperatur 25·0 ± 0·1° C.

| $t$ Min. | cm³ 0·1 n. $AgNO_3$ für 10 cm³ Lösung | $\frac{10^5}{t} \log \frac{A}{A-x}$ | $t$ Min. | cm³ 0·1 n. $AgNO_3$ für 10 cm³ Lösung | $\frac{10^5}{t} \log \frac{A}{A-x}$ | $t$ Min. | cm³ 0·1 n. $AgNO_3$ für 10 cm³ Lösung | $\frac{10^5}{t} \log \frac{A}{A-x}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. Ohne $LiNO_3$ | | | 2. 1·63 norm. $LiNO_3$ | | | 3. 2·84 norm. $LiNO_3$ | | |
| 0 | 24·5 | — | 0 | 23·3 | — | 0 | 24·0 | — |
| 120 | 23·3 | 18·2 | 180 | 20·55 | 31·5 | 720 | 11·9 | 42·4 |
| 360 | 21·2 | 17·5 | 900 | 12·8 | 28·9 | 840 | 10·1 | 44·7 |
| 600 | 18·8 | 19·2 | 1080 | 11·3 | 29·1 | 960 | 8·8 | 45·4 |
| 1380 | 14·4 | 16·7 | 1440 | 9·0 | 28·7 | 1200 | 7·0 | 44·6 |
| 1800 | 11·8 | 17·6 | 1620 | 7·8 | 29·3 | 1320 | 6·3 | 44·0 |
| 3000 | 7·5 | 17·1 | 2340 | 4·8 | 29·1 | 1440 | 5·6 | 43·9 |
| 4260 | 4·3 | 17·7 | 2520 | 4·3 | 29·3 | 2160 | 3·0 | 41·8 |
| $v = 0·000173$ | | | $v = 0·000291$ | | | $v = 0·000427$ | | |
| 4. 4·06 norm. $LiNO_3$ | | | 5. 5·69 norm. $LiNO_3$ | | | 6. 6·91 norm. $LiNO_3$ | | |
| 0 | 23·9 | — | 0 | 22·95 | — | 0 | 22·6 | — |
| 100 | 20·35 | 69·8 | 60 | 19·2 | 129 | 40 | 19·5 | 160 |
| 200 | 17·35 | 69·6 | 120 | 16·4 | 122 | 80 | 16·3 | 177 |
| 300 | 14·8 | 69·4 | 180 | 14·1 | 118 | 120 | 13·7 | 181 |
| 500 | 10·9 | 68·2 | 300 | 10·3 | 116 | 200 | 9·95 | 178 |
| 600 | 9·3 | 68·3 | 360 | 8·8 | 116 | 240 | 8·5 | 177 |
| 700 | 8·0 | 67·9 | 420 | 7·65 | 114 | 280 | 7·35 | 174 |
| 800 | 6·95 | 67·0 | 480 | 6·5 | 114 | 320 | 6·3 | 173 |
| $v = 0·000673$ | | | $v = 0·00112$ | | | $v = 0·00175$ | | |

| 7. 8·13 norm. $LiNO_3$ | | |
|---|---|---|
| 0 | 22·1 | — |
| 30 | 18·1 | 289 |
| 60 | 14·95 | 283 |
| 90 | 12·6 | 271 |
| 150 | 8·9 | 263 |
| 180 | 7·55 | 259 |
| 210 | 6·45 | 255 |
| 240 | 5·5 | 251 |
| $v = 0·00250$ | | |

beobachtet, was gleichzeitig darauf hindeutet, dass nicht nur der Vorgang (1), sondern auch der Vorgang (2) durch Neutralsalz beschleunigt wird. Um trotz dieses Ganges der Konstanten einen genauen Mittelwert derselben zu bekommen, bedienten wir uns der von Herrn Schmid in der voranstehenden Mitteilung geschilderten Methode.

Es wurden insgesamt 75 kinetische Versuche ausgeführt, deren ausführliche Wiedergabe hier zu weit führen würde. Sie finden sich in der Stuttgarter Dissertation des Herrn Schmid. Hier soll nur die Versuchsreihe mit Lithiumnitrat in extenso mitgeteilt werden (siehe Tabelle 1).

In der Tabelle 1 sind unter $\frac{10^5}{t} \log \frac{A}{A-x}$ die Konstanten der monomolekularen Reaktion, multipliziert mit $10^5$, berechnet, während der unter jeder Messungsreihe stehende Wert $v$ der Konstante nach der neuen Methode von Schmid ermittelt wurde. Hierbei fällt auf, dass bei den Versuchen 5 und 7, bei denen die Werte für $\frac{10^5}{t} \log \frac{A}{A-x}$ einen deutlich sinkenden Gang aufweisen, deren Mittelwert wesentlich höher liegt als das nach Schmid berechnete $v$. Das hat seine Ursache darin, dass bei der Berechnung der Werte von $\frac{10^5}{t} \log \frac{A}{A-x}$ jeweils für $A$ der Titer zur Zeit 0 gesetzt wurde. Verfährt man so, dass man für $A$ und $A-x$ jeweils die aufeinanderfolgenden Titer einsetzt, so ergibt sich folgendes:

Tabelle 1, Versuch 5.

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| a) | 129 | 122 | 118 | 116 | 116 | 114 | 114 | Mittel: 119 |
| b) | 129 | 114 | 109 | 114 | 114 | 104 | 117 | Mittel: 113 |
| | | | | | | | | $v^5$ ber. nach Schmid: 112 |

Tabelle 1, Versuch 7.

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| a) | 289 | 283 | 271 | 263 | 259 | 255 | 251 | Mittel: 267 |
| b) | 289 | 277 | 248 | 252 | 238 | 228 | 218 | Mittel: 250 |
| | | | | | | | | $v^5$ ber. nach Schmid: 250 |

Die Zahlen unter a) sind der Tabelle 1 entnommen, bei den Zahlen unter b) sind für $A$ und $A-x$ immer zwei aufeinanderfolgende Titer eingesetzt. Dadurch tritt der Gang der Konstanten bei Versuch 7 stärker hervor, während bei Versuch 5, wie man sieht, ein Gang dadurch vorgetäuscht wurde, dass der Titer zur Zeit Null offenbar nicht ganz richtig war. Das Mittel der Konstanten b) stimmt bei beiden Versuchen mit der nach Schmid ermittelten Konstante $v$ praktisch überein, während das Mittel der Konstanten a) zu hoch ist.

In entsprechender Weise wurden Versuchsreihen mit 0·25 norm. salpetersauren 0·25 norm. Cyanamidlösungen unter Zusatz anderer Neutralsalze ausgeführt, wobei Kaliumnitrat, Natriumnitrat, Ammoniumnitrat, Calciumnitrat und Magnesiumnitrat verwendet wurden. In Tabelle 2 sind die Versuchsergebnisse zusammengestellt.

Tabelle 2. Temperatur 25·0 ± 0·1° C.

1. 0·25 norm. $CNNH_2$, 0·25 norm. $HNO_3 + KNO_3$.

| norm. $KNO_3$ | $v^5$ beob. | $v^5$ ber. | Fehler % | $r$ |
|---|---|---|---|---|
| 0·000 | 17·2 | 17·2 | 0·0 | |
| 0·246 | 18·3 | 17·9 | + 2·2 | |
| 0·492 | 19·0 | 18·6 | + 2·1 | |
| 0·541 | 18·8 | 18·8 | 0·0 | |
| 0·615 | 19·0 | 19·0 | 0·0 | |
| 0·860 | 19·5 | 19·8 | − 1·5 | 0·070 |
| 0·947 | 20·0 | 20·0 | 0·0 | |
| 1·35 | 21·3 | 21·4 | − 0·5 | |
| 1·89 | 23·3 | 23·3 | 0·0 | |
| 2·30 | 25·0 | 24·9 | + 0·4 | |
| 2·70 | 26·6 | 26·6 | 0·0 | |

2. 0·25 norm. $CNNH_2$, 0·25 norm. $HNO_3 + NH_4NO_3$.

| norm. $NH_4NO_3$ | $v^5$ beob. | $v^5$ ber. | Fehler % | $r$ |
|---|---|---|---|---|
| 0·000 | 17·2 | 17·2 | 0·0 | |
| 1·64 | 25·2 | 25·5 | − 1·2 | |
| 2·86 | 33·0 | 34·3 | − 3·8 | |
| 4·09 | 45·7 | 46·1 | − 0·9 | 0·105 |
| 5·73 | 70·0 | 68·6 | + 2·0 | |
| 6·96 | 95·3 | 92·3 | + 3·3 | |
| 8·50 | 135 | 134 | + 0·7 | |
| 10·0 | 195 | 192 | + 1·5 | |

3. 0·25 norm. $CNNH_2$, 0·25 norm. $HNO_3 + NaNO_3$.

| norm. $NaNO_3$ | $v^5$ beob. | $v^5$ ber. | Fehler % | $r$ |
|---|---|---|---|---|
| 0·000 | 17·2 | 17·2 | 0·0 | |
| 1·33 | 22·9 | 23·1 | − 0·9 | |
| 2·33 | 28·7 | 28·8 | − 0·3 | |
| 3·33 | 36·6 | 36·0 | + 1·7 | 0·096 |
| 4·67 | 47·8 | 48·5 | − 1·4 | |
| 5·67 | 60·5 | 60·5 | 0·0 | |
| 6·67 | 74·3 | 75·5 | − 1·6 | |

4. 0·25 norm. $CNNH_2$, 0·25 norm. $HNO_3 + LiNO_3$.

| norm. $LiNO_3$ | $v^5$ beob. | $v^5$ ber. | Fehler % | $r$ |
|---|---|---|---|---|
| 0·000 | 17·2 | 17·2 | 0·0 | |
| 1·63 | 29·1 | 29·5 | − 1·4 | |
| 2·84 | 42·7 | 44·1 | − 3·2 | |
| 4·06 | 67·3 | 66·1 | + 1·8 | 0·144 |
| 5·69 | 112 | 113 | − 0·9 | |
| 6·91 | 175 | 172 | + 1·7 | |
| 8·13 | 250 | 255 | − 2·0 | |

5. 0·25 norm. $CNNH_2$, 0·25 norm. $HNO_3 + Ca(NO_3)_2$.

| norm. $Ca(NO_3)_2$ | $v^5$ beob. | $v^5$ ber. | Fehler % | $r$ |
|---|---|---|---|---|
| 0·000 | 17·2 | 17·2 | 0·0 | |
| 1·88 | 26·8 | 27·5 | − 2·6 | |
| 3·28 | 36·6 | 38·9 | − 5·9 | |
| 4·68 | 53·5 | 55·1 | − 2·9 | |
| 6·56 | 89·0 | 88·1 | + 1·0 | 0·108 |
| 7·96 | 121 | 125 | − 3·2 | |
| 9·36 | 184 | 177 | + 4·0 | |
| 10·80 | 258 | 254 | + 1·6 | |
| 12·30 | 362 | 368 | − 1·6 | |
| 14·38 | 618 | 617 | + 0·2 | |

6 0·25 norm. $CNNH_2$, 0·25 norm. $HNO_3 + Mg(NO_3)_2$.

| norm. $Mg(NO_3)_2$ | $v^5$ beob. | $v^5$ ber. | Fehler % | $r$ |
|---|---|---|---|---|
| 0·000 | 17·2 | 14·9 | +15·4 | |
| 1·33 | 25·4 | 25·4 | 0·0 | |
| 2·32 | 37·8 | 37·8 | 0·0 | |
| 3·32 | 56·3 | 56·4 | − 0·2 | 0·174 |
| 4·64 | 92·0 | 95·7 | − 3·9 | |
| 5·64 | 143 | 143 | 0·0 | |
| 6·64 | 214 | 214 | 0·0 | |

In der Tabelle 2 finden wir in der ersten Spalte die Normalität der Lösungen an Neutralsalz und in der zweiten die beobachteten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten. Auf die in der dritten, vierten und fünften Spalte aufgeführten Zahlen kommen wir weiter unten zurück. In Fig. 1 sind die Resultate der Tabelle 1 in der Weise graphisch dargestellt, dass als Ordinaten die $v^5$-Werte, als Abszissen die Normalitäten der Lösungen an Neutralsalz aufgetragen sind. Die Fig. 1 lehrt, dass für Kaliumnitrat, welches die schwächste Neutralsalzwirkung zeigt, die Reaktionsgeschwindigkeit angenähert geradlinig mit der Salzkonzentration ansteigt, alle anderen Salze zeigen aber stark ansteigende Kurven.

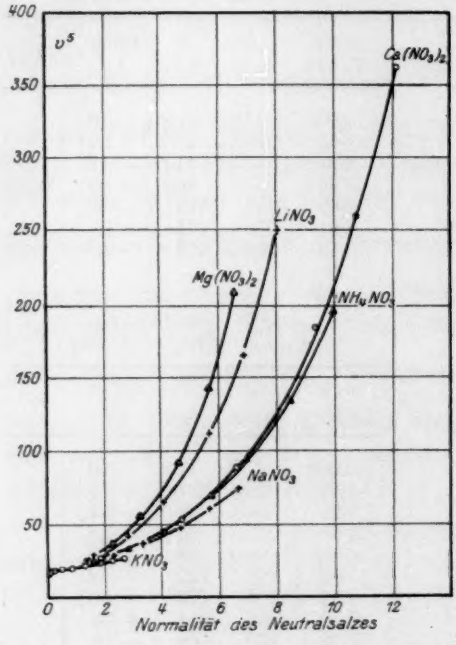


Fig. 1.

Wenn wir nunmehr versuchen, die gesetzmässige Beziehung zwischen der Konzentration des Neutralsalzes und der Reaktionsgeschwindigkeit aufzufinden, so ist die formal einfachste Annahme die der einfachen Massenwirkung, dass nämlich die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit direkt proportional der Konzentrationserhöhung des Neutralsalzes ist:

$$dv = k \cdot dc, \qquad (3)$$

wo $c$ die Konzentration des Neutralsalzes, $v$ die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und $k$ eine konstante Zahl bedeutet. Es wäre dann also, wenn man mit $v_0$ die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei der Salzkonzentration 0 bezeichnet,

$$v - v_0 = kc, \qquad (4)$$

und die Kurven der Fig. 1 müssten gerade Linien sein. Das sind sie aber nur für den Konzentrationsbereich, wo die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante noch nicht mehr als um etwa 40% gestiegen ist, und für höhere Salzkonzentrationen gilt die Formel nicht mehr. Vielmehr steigen die Kurven um so steiler an, je höher die Konzentration ist.

Selbst beim Calciumnitrat, wo wir es bei den höchsten Konzentrationen mit übersättigten Lösungen zu tun haben, tritt keine Grenze auf; eine 10·8 norm. Calciumnitratlösung erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit auf das 15fache, eine 14.38 norm. Lösung schon auf das 36fache.

Die Form der Kurven legt die Vermutung nahe, dass die relative Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch gleiche Zusätze von Neutralsalz gleich ist, denn je höher die Geschwindigkeitskonstante schon vorher ist, desto stärker ist die Neutralsalzwirkung. Es ist also offenbar die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante nicht nur der Änderung der Neutralsalzkonzentration proportional, sondern auch der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante selbst:

$$dv = k \cdot v \cdot dc. \tag{5}$$

Durch Integration erhält man

$$\ln \frac{v_2}{v_1} = k \cdot (c_2 - c_1) \quad \text{oder} \quad \frac{1}{c_2 - c_1} \log \frac{v_2}{v_1} = 0{\cdot}4343\, k = r \tag{6}$$

$$\ln \frac{v}{v_0} = k \cdot c \qquad \text{oder} \qquad \frac{1}{c} \log \frac{v}{v_0} = 0{\cdot}4343\, k = r, \tag{7}$$

wo die gleichen Indizes die zusammengehörigen Werte bezeichnen. Setzt man die entsprechenden Zahlen der Tabelle 2 in die vorstehenden Formeln ein, so erhält man tatsächlich für $k$ und $r$ konstante Werte. Die Kurven der Fig. 1 sind also Exponentialkurven, denn es ist

$$v = v_0 \cdot e^{kc} = v_0 \cdot 10^{rc}. \tag{8}$$

Nimmt man an, die Reaktionsgeschwindigkeit sei ein direktes Mass für die Aktivität der Wasserstoffionen, so ist auch

$$a = a_0 \cdot e^{kc} = a_0 \cdot 10^{rc}, \tag{9}$$

wo $a_0$ die Aktivität des Wasserstoffions in neutralsalzfreier Lösung, $a$ dieselbe in einer Lösung der Neutralsalzkonzentration $c$ bedeutet. Wir wollen die vorstehend entwickelte Formel die Neutralsalzwirkungsformel und $r$ die spezifische Neutralsalzwirkung nennen.

Die Neutralsalzwirkungsformel ist ebenso gebaut wie die Formel für die Reaktionen erster Ordnung. Zu ihrer Prüfung sind wir deshalb ebenso verfahren wie bei der Prüfung der Reaktionsordnung. Trägt man in ein Koordinatensystem als Ordinaten die Werte von $\log v^5$, als Abszissen die Normalitäten auf, so müssen für ein Neutralsalz die Punkte auf einer Geraden liegen, und der Richtungsfaktor der Geraden ist dann die spezifische Neutralsalzwirkung. Dies ist in Fig. 2 geschehen, und man sieht, dass die gemessenen Werte sich den gezeichneten Geraden gut anpassen. Etwas stärkere Abweichungen

finden sich beim Calciumnitrat, die auf die Fehler, die beim Pipettieren der hochviskosen konzentrierten Calciumnitratlösungen entstehen, zurückzuführen sind. Eine nicht auf Versuchsfehlern beruhende Abweichung zeigen die Magnesiumnitratlösungen, bei denen der Wert für magnesiumnitratfreie Lösung nicht auf der Geraden liegt. Hierauf werden wir weiter unten noch zurückkommen. In der letzten Spalte der Versuchsreihen der Tabelle 2 sind die graphisch ermittelten Werte für die spezifische Neutralsalzwirkung aufgeführt. Diese wurden so

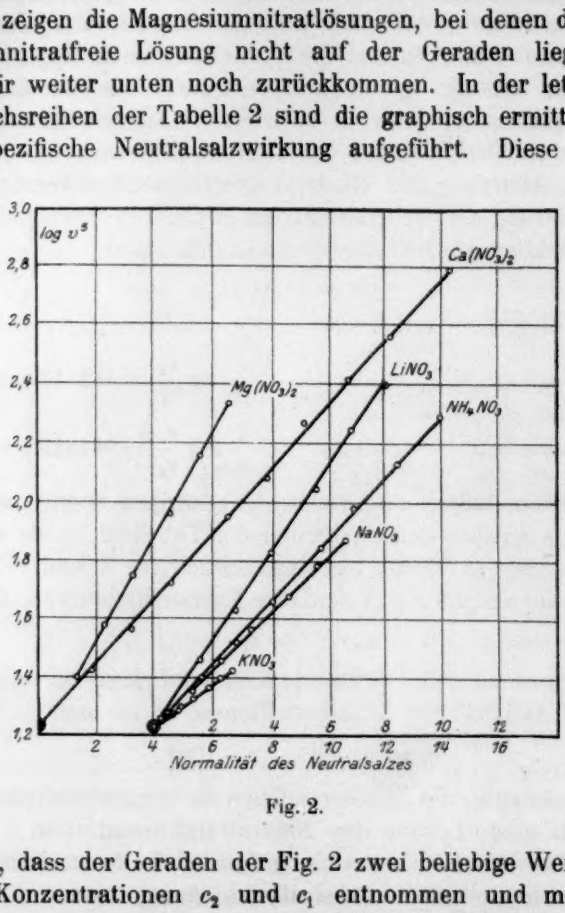


Fig. 2.

gewonnen, dass der Geraden der Fig. 2 zwei beliebige Werte $v_2$ und $v_1$ bei den Konzentrationen $c_2$ und $c_1$ entnommen und mit der Gleichung (6) $r$ berechnet wurde. Mit Hilfe dieses Wertes von $r$ und eines beliebigen $v$-Wertes der betreffenden Geraden der Fig. 2 wurden dann die beobachteten $v$-Werte ebenfalls nach Gleichung (6) berechnet. Die bei dieser Rechnung erhaltenen Zahlen sind in der dritten Spalte und die Prozente Fehler der Messung ihnen gegenüber in der vierten Spalte der Tabelle 2 zusammengestellt. Für $KNO_3$, $NH_4NO_3$, $NaNO_3$ und $LiNO_3$ liegen die Differenzen zwischen Versuch und Rechnung durchaus im Rahmen der Messungsfehler. Bei $Ca(NO_3)_2$ sind sie etwas grösser, was, wie schon erwähnt, auf die durch die grosse Viskosität

der Lösung verursachten Fehler beim Pipettieren zurückzuführen ist. Und endlich fällt der Wert für neutralsalzfreie Lösung in der Reihe des Magnesiumnitrats vollkommen heraus.

Es ist nun besonders interessant, dass nicht nur die Neutralsalze, sondern auch die Salpetersäure selbst eine starke Neutralsalzwirkung zeigt. Wäre dies nicht der Fall, so müssten die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, wenn man von der Dissoziationsverschiebung absieht, proportional der Säurekonzentration sein. Sie gehen aber, wie schon früher gezeigt[1]), immer weiter über die Proportionalität hinaus, je höher die Säurekonzentration ist. Wir haben diese Erscheinung erneut in den Versuchen der Tabelle 3 untersucht, bei denen die Salpetersäurekonzentration von 0·05 bis 5 norm. gesteigert wurde. Will man die Neutralsalzwirkungsformel hier anwenden, so muss man berücksichtigen, dass die Säure nicht nur extrakatalytische Wirkung wie die Neutralsalze, sondern auch eigene katalytische Wirkung zeigt. Halten wir an der einfachsten Annahme fest, dass die eigene katalytische Wirkung der Säure proportional der Konzentration ist, dass also der Quotient $\frac{v}{c}$ an sich konstant ist und nur durch die Neutralsalzwirkung der Säure grösser wird, so müssen wir diesen Quotienten für die Säure an Stelle von $v$ in die Neutralsalzwirkungsformel einsetzen und schreiben

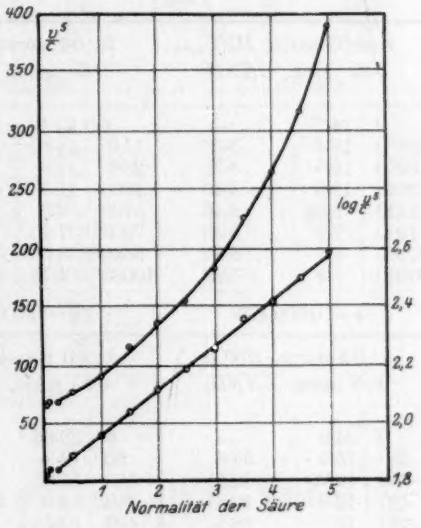


Fig. 3.

$$\frac{v_2}{c_2} = \frac{v_1}{c_1} \cdot e^{k(c_2 - c_1)} \quad \text{und} \quad \frac{1}{c_2 - c_1} \log \frac{v_2 \cdot c_1}{v_1 \cdot c_2} = 0{\cdot}4343\, k = r.$$

Will man also die Kurve für die Neutralsalzwirkung der Salpetersäure zeichnen, so muss man als Ordinate $\frac{v}{c}$ statt $v$ auftragen und für die Prüfung der Neutralsalzwirkungsformel $\log \frac{v}{c}$ statt $\log v$. Dies ist in Fig. 3 geschehen. Aus der Fig. 3 ist zu entnehmen, dass die

[1]) Grube und Motz, loc. cit.

Werte für $\log \frac{v}{c}$ auf einer Geraden liegen. Es ist also auch die Neutralsalzwirkungsformel für die extrakatalytische Wirksamkeit der Salpetersäure anwendbar. Um zu zeigen, mit welcher Genauigkeit die Salpetersäure dieser Formel folgt, sind in Tabelle 4 mit Hilfe des Wertes von $r = 0.155$, der den Richtungsfaktor der Geraden der Fig. 3 darstellt, die einzelnen Werte für $v$ berechnet. Auch hier ist die aus-

Tabelle 3. Temperatur 25·0 ± 0·1° C.

| $t$ | $A-x$ | $\frac{10^5}{t}\log\frac{A}{A-x}$ | $t$ | $A-x$ | $\frac{10^5}{t}\log\frac{A}{A-x}$ | $t$ | $A-x$ | $\frac{10^5}{t}\log\frac{A}{A-x}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. 0·05 norm. $HNO_3$, 0·25 norm. $CNNH_2$ | | | 2. 0·1 norm. $HNO_3$, 0·25 norm. $CNNH_2$ | | | 3. 0·25 norm. $HNO_3$, 0·25 norm. $CNNH_2$ | | |
| 0 | 24·2 | — | 0 | 23·45 | — | 0 | 23·8 | — |
| 2880 | 19·4 | 3·33 | 1440 | 18·85 | 6·58 | 100 | 22·9 | 16·8 |
| 5760 | 15·5 | 3·36 | 2880 | 14·9 | 7·08 | 400 | 20·3 | 17·2 |
| 8640 | 12·3 | 3·40 | 4320 | 11·7 | 6·99 | 720 | 17·7 | 17·8 |
| 11520 | 9·65 | 3·46 | 5760 | 9·3 | 6·97 | 1550 | 12·7 | 17·6 |
| 14400 | 7·9 | 3·38 | 7200 | 7·45 | 6·92 | 1900 | 11·1 | 17·4 |
| 17280 | 6·4 | 3·34 | 8640 | 6·0 | 6·86 | 2900 | 7·4 | 17·5 |
| 20160 | 5·4 | 3·23 | 10080 | 4·75 | 6·88 | 4340 | 4·4 | 16·9 |
| $v = 0.0000332$ | | | $v = 0.0000691$ | | | $v = 0.000172$ | | |
| 4. 0·5 norm. $HNO_3$, 0·25 norm. $CNNH_2$ | | | 5. 1·0 norm. $HNO_2$, 0·25 norm. $CNNH_3$ | | | 6. 1·5 norm. $HNO_3$, 0·25 norm. $CNNH_2$ | | |
| 0 | 24·0 | — | 0 | 23·65 | — | 0 | 22·85 | — |
| 480 | 15·5 | 39·6 | 80 | 19·7 | 99·1 | 40 | 19·75 | 158 |
| 600 | 13·75 | 40·3 | 160 | 16·65 | 95·3 | 80 | 16·85 | 165 |
| 720 | 12·2 | 40·8 | 240 | 14·1 | 93·6 | 120 | 14·35 | 168 |
| 960 | 10·3 | 38·3 | 400 | 10·2 | 91·3 | 200 | 10·6 | 167 |
| 1200 | 8·05 | 39·5 | 480 | 8·4 | 91·8 | 240 | 9·05 | 168 |
| 1320 | 7·1 | 40·1 | 560 | 7·15 | 92·8 | 280 | 7·8 | 167 |
| 1440 | 6·4 | 39·9 | 640 | 6·1 | 92·0 | 320 | 6·8 | 165 |
| 1920 | 4·4 | 38·4 | | | | | | |
| $v = 0.000389$ | | | $v = 0.000917$ | | | $v = 0.00166$ | | |
| 7. 2·0 norm. $HNO_3$, 0·25 norm. $CNNH_2$ | | | 8. 2·5 norm. $HNO_3$, 0·25 norm. $CNNH_2$ | | | 9. 3·0 norm. $HNO_3$, 0·25 norm. $CNNH_2$ | | |
| 0 | 23·05 | — | 0 | 21·8 | — | 0 | 22·0 | — |
| 30 | 19·3 | 257 | 20 | 18·05 | 405 | 14 | 18·2 | 588 |
| 60 | 15·9 | 252 | 40 | 15·0 | 406 | 28 | 14·9 | 604 |
| 90 | 13·3 | 265 | 60 | 12·45 | 406 | 42 | 12·6 | 576 |
| 150 | 9·25 | 264 | 100 | 8·7 | 399 | 70 | 8·65 | 579 |
| 180 | 7·8 | 261 | 120 | 7·35 | 394 | 84 | 7·45 | 559 |
| 210 | 6·5 | 262 | 140 | 6·15 | 393 | 98 | 6·25 | 557 |
| 240 | 5·35 | 264 | 160 | 5·3 | 384 | 112 | 5·2 | 558 |
| $v = 0.00262$ | | | $v = 0.00387$ | | | $v = 0.00555$ | | |

Tabelle 3 (Fortsetzung).

| $t$ | $A-x$ | $\frac{10^5}{t}\log\frac{A}{A-x}$ | $t$ | $A-x$ | $\frac{10^5}{t}\log\frac{A}{A-x}$ | $t$ | $A-x$ | $\frac{10^5}{t}\log\frac{A}{A-x}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 10. 3·5 norm. $HNO_3$, 0·25 norm. $CNNH_2$ | | | 11. 4·0 norm. $HNO_3$, 0·25 norm. $CNNH_2$ | | | 12. 4·5 norm. $HNO_3$, 0·25 norm. $CNNH_2$ | | |
| 0 | 22·1 | — | 0 | 23·05 | — | 0 | 21·9 | — |
| 10·5 | 18·1 | 825 | 7·5 | 19·1 | 1090 | 5·5 | 18·6 | 1290 |
| 21 | 14·5 | 871 | 15 | 15·9 | 1080 | 11 | 15·6 | 1340 |
| 31·5 | 12·05 | 836 | 22·5 | 13·05 | 1100 | 16·5 | 12·85 | 1400 |
| 52·5 | 8·3 | 809 | 37·5 | 9·1 | 1080 | 27·5 | 8·9 | 1420 |
| 63 | 6·85 | 808 | 45 | 7·6 | 1070 | 33 | 7·45 | 1420 |
| 73·5 | 5·6 | 810 | 52·5 | 6·35 | 1070 | 38·5 | 6·4 | 1400 |
| 84 | 4·75 | 795 | 60 | 5·25 | 1070 | 44 | 5·25 | 1410 |
| $v = 0{\cdot}00793$ | | | $v = 0{\cdot}01065$ | | | $v = 0{\cdot}01425$ | | |

13. 5·0 norm. $HNO_3$, 0·25 norm. $CNNH_2$

| | | |
|---|---|---|
| 0 | 23·0 | — |
| 4 | 19·3 | 1900 |
| 8 | 15·95 | 1990 |
| 12 | 13·15 | 2020 |
| 20 | 9·3 | 1970 |
| 24 | 7·6 | 2000 |
| 28 | 6·55 | 1950 |
| 32 | 5·55 | 1930 |

$v = 0{\cdot}0195$

Tabelle 4. Salpetersaure 0·25 norm. $CNNH_2$-Lösung. Temperatur 25·0 ± 0·1° C.

| Azidität der Lösung norm. $HNO_3$ | $v^5$ beob. | $\frac{v^5}{c}$ | $v^5$ ber. | % Fehler | $r$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0·05 | 3·32 | 66·4 | 3·26 | + 1·8 | |
| 0·10 | 6·91 | 69·1 | 6·65 | + 3·9 | |
| 0·25 | 17·2 | 68·8 | 17·5 | − 1·7 | |
| 0·50 | 38·8 | 77·6 | 38·4 | + 1·0 | |
| 1·0 | 91·7 | 91·7 | 91·7 | 0·0 | |
| 1·5 | 166 | 111 | 165 | + 0·6 | |
| 2·0 | 262 | 131 | 262 | 0·0 | 0·155 |
| 2·5 | 387 | 155 | 392 | − 1·3 | |
| 3·0 | 555 | 183 | 562 | − 1·2 | |
| 3·5 | 793 | 227 | 785 | + 1·0 | |
| 4·0 | 1070 | 265 | 1070 | 0·0 | |
| 4·5 | 1430 | 318 | 1440 | − 0·7 | |
| 5·0 | 1950 | 390 | 1920 | + 1·6 | |

gezeichnete Übereinstimmung zwischen Versuch und Rechnung bemerkenswert, und wir erhalten also das höchst interessante Ergebnis, dass die Wirkung, die konzentrierte Salpetersäure auf ihre eigene Wasserstoffionenaktivität ausübt, demselben Gesetze folgt wie die Wirkung der Nitrate.

Von Wichtigkeit ist nun noch die Frage, wie die Neutralsalzwirkung der Salze von der Säurekonzentration abhängig ist. Wäre sie davon unabhängig, so könnte man, sofern man die spezifische Neutralsalzwirkung $r$ eines bestimmten Salzes für eine Säurekonzentration bestimmt hat, die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante in einer Lösung dieses Salzes mit anderer Säurekonzentration berechnen, sofern $v_0$ für diese andere Säurekonzentration ermittelt ist. Zur Entscheidung dieser Frage haben wir die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für Lösungen mit dem konstanten Gehalt von 2·84 norm. $LiNO_3$ gemessen, wobei die Salpetersäurekonzentration variiert wurde (Tabelle 5). In der Tabelle 5 sind in der zweiten Spalte die $v_0$-Werte in neutralsalzfreier, in der fünften Spalte die $v$-Werte in 2·84 norm. $LiNO_3$-haltiger Lösung wiedergegeben. In der letzten Spalte ist der Quotient $\frac{v}{v_0}$ berechnet. Dieser müsste, falls die Neutralsalzwirkung von der Säurekonzentration unabhängig wäre, konstant sein. Tatsächlich steigt sie mit wachsender Säurekonzentration langsam an.

Tabelle 5. Salpetersaure 0·25 norm. $CNNH_2$ mit und ohne 2·84 norm. $LiNO_3$. Temperatur 25·0 ± 0·1° C.

| norm. $HNO_3$ | $v_0^5$ beob. | norm. $HNO_3$ | norm. $LiNO_3$ | $v^5$ beob. | $\frac{v^5 \text{ beob.}}{v_0^5 \text{ beob.}}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0·05 | 3·32 | 0·05 | 2·84 | 7·52 | 2·26 |
| 0·10 | 6·91 | 0·10 | 2·84 | 16·5 | 2·39 |
| 0·25 | 17·2 | 0·25 | 2·84 | 42·7 | 2·48 |
| 0·5 | 38·8 | 0·50 | 2·84 | 97·1 | 2·50 |
| 1·0 | 91·7 | 1·0 | 2·84 | 241 | 2·63 |
| 1·5 | 166 | 1·5 | 2·84 | 443 | 2·67 |
| 2·0 | 262 | 2·0 | 2·84 | 710 | 2·71 |
| 2·5 | 387 | 2·5 | 2·84 | 1060 | 2·74 |
| 3·0 | 555 | 3·0 | 2·84 | 1540 | 2·78 |

Die mitgeteilten Messungen haben ergeben, dass die beschleunigende Wirkung, die Zusatz von Nitraten zu salpetersauren Cyanamidlösungen auf die Hydrolyse des Cyanamids zu Harnstoff ausübt, der Neutralsalzwirkungsformel gehorcht. In einem einzigen Falle wurde die Formel nicht befriedigt, nämlich für verdünnte Magnesiumnitrat-

lösungen. Die Reaktionsgeschwindigkeit für Salpetersäure ohne Magnesiumnitratzusatz liegt nicht auf der die übrigen Bestimmungen befriedigenden Exponentialkurve. Dieser Unregelmässigkeit bei verdünnten Lösungen werden wir bei der nachfolgenden Diskussion von Messungen aus der Literatur, namentlich bei der elektrometrischen Messung der Neutralsalzwirkung noch öfter begegnen und wir werden sie dort näher besprechen. Dagegen ergab sich eine ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung bei der Anwendung der Neutralsalzwirkungsformel auf die extrakatalytische Wirkung der Salpetersäure.

## 2. Diskussion anderer Messungen.

Bevor weitere theoretische Betrachtungen über die Neutralsalzwirkungsformel angestellt werden, erscheint es zweckmässig, ihre Brauchbarkeit an einigen Beispielen aus der Literatur zu zeigen. Bekanntlich wirken ja Neutralsalze ganz allgemein auf die Aktivität oder die scheinbare Aktivität von Ionen ein, und man misst zur Bestimmung dieser Wirkung die Aktivität irgendeines Ions mit und ohne Neutralsalzzusatz. Dabei ist unter Neutralsalzwirkung nur diejenige aktivitätsverändernde Wirkung der Salze zu verstehen, die nicht durch Dissoziationsverschiebung oder durch Einfluss der interionischen Kräfte in der üblichen Weise erklärt werden kann. Es wären also hier Messungen der katalytischen Wirkung schwacher Säuren bei Gegenwart ihrer Salze auszuschliessen und ebenso solche, bei denen der Stoff, dessen Aktivität gemessen werden soll, seine Konzentration ändert. Endlich konnten nur solche Versuche berücksichtigt werden, bei denen genügend hohe Neutralsalzkonzentrationen angewandt wurden. Solange die Neutralsalzkonzentration nur klein ist, ändert sich $v$ nur wenig, und die oben abgeleitete Gleichung (5) geht über in $dv = k \cdot dc$; d. h. zwischen $v$ und $c$ besteht lineare Beziehung. Solange sich $v$ um nicht mehr als 40% vergrössert, kann zwischen dieser Formel und der Formel (5) mit Hilfe der Experimente nicht entschieden werden. Da nun die älteren Bearbeiter der Neutralsalzwirkung in der Regel nur geringe Salzkonzentrationen verwendet haben und nur geringe $v$-Schwankungen erhalten haben, so haben sie Proportionalität gefunden zwischen $dv$ und $dc$[1]). Durch den von ihnen gelieferten experimentellen Beweis dieser Proportionalität, welcher ebensogut ein Beweis

[1]) Z. B.: Löwenthal und Lenssen, loc. cit.; Ostwald, Journ. f. prakt. Chemie (2) **23**, 209 (1881); Spohr, Journ. f. prakt. Chemie (2) **32**, 32 (1885); **33**, 265 (1886); Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 194 (1888); Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 110 (1887).

für die Exponentialfunktion ist, erübrigt sich daher hier ein Eingehen auf die Versuche mit so verdünnter Salzlösung, dass für die Geschwindigkeitskonstante nur Veränderungen unter 40 % gefunden wurden.

Hantzsch[1]) hat in seiner zusammenfassenden Arbeit über die Theorie der ionogenen Bindung auch Versuche über die Inversion des Rohrzuckers durch konzentrierte anorganische Säuren mitgeteilt, und zwar werden Säurekonzentrationen bis 4 norm. angewandt. In der zitierten Arbeit sind zwei Kurvenbilder wiedergegeben, bei denen die Normalität der Säure als Abszisse und einmal die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante selbst, das andere Mal der Quotient aus dieser und der Normalität der Säure aufgetragen sind. Auch im letzteren Falle werden Exponentialkurven erhalten, und wenn man statt des genannten Quotienten dessen Logarithmus als Ordinate aufträgt, so erhält man gerade Linien. Hantzsch hat ausser der Salpetersäure noch Salzsäure, Bromwasserstoff- und Perchlorsäure untersucht und gefunden, dass die extrakatalytische Wirkung der Säuren in der vorstehenden Reihenfolge ansteigt und also die Perchlorsäure am stärksten wirkt.

Dass die Neutralsalzwirkung selbst bei der Zuckerinversion der aufgestellten Formel gehorcht, geht z. B. hervor aus Versuchen von Spohr[2]), der den Einfluss von Kaliumbromid auf die Inversion in bromwasserstoffhaltiger Lösung gemessen hat (Tabelle 6).

Tabelle 6. Temperatur 25° C.

| | $v_{beob.}$ | $v_{ber.}$ | % Fehler | $r$ |
|---|---|---|---|---|
| 0·25 norm. *BrH* + 0·0 norm. *KBr* | 9·67 | 9·67 | 0·0 | |
| 0·25 „ „ + 0·25 „ „ | 10·64 | 10·86 | − 2·0 | |
| 0·25 „ „ + 0·5 „ „ | 12·18 | 12·21 | − 0·2 | 0·202 |
| 0·25 „ „ + 1·0 „ „ | 15·48 | 15·41 | + 0·5 | |
| 0·25 „ „ + 2·0 „ „ | 24·55 | 24·55 | 0·0 | |

Hier liegen die Differenzen zwischen Berechnung und Versuch durchaus innerhalb der Fehlergrenze.

Harned[3]) hat die Zerfallsgeschwindigkeit von Wasserstoffsuperoxyd in Wasser und Sauerstoff gemessen, einer Reaktion erster Ordnung, die durch Jodionen katalytisch und durch Neutralsalze extrakatalytisch beschleunigt wird. Eine Auswahl der Messungen findet sich in Tabelle 7.

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **29**, 221 (1923).
[2]) Journ. f. prakt. Chemie (2) **33**, 265 (1886).
[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 1461 (1918).

Tabelle 7.
Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd. Temperatur 25° C.

| | $v_{beob.}$ | $v_{ber.}$ | % Fehler | $r$ |
|---|---|---|---|---|
| 0·02 norm. *KJ* + 0·000 norm. *NaCl* | 0·0275 | 0·0275 | 0·0 | 0·0675 |
| 0·02 „ „ + 0·600 „ „ | 0·0299 | 0·0302 | − 1·0 | |
| 0·02 „ „ + 1·200 „ „ | 0·0326 | 0·0331 | − 1·7 | |
| 0·02 „ „ + 1·800 „ „ | 0·0368 | 0·0364 | + 1·1 | |
| 0·02 „ „ + 2·400 „ „ | 0·0409 | 0·0399 | + 2·5 | |
| 0·03 norm. *KJ* + 0·000 norm. *NaCl* | 0·0418 | 0·0415 | + 0·7 | |
| 0·03 „ „ + 0·600 „ „ | 0·0452 | 0·0455 | − 0·7 | |
| 0·03 „ „ + 1·200 „ „ | 0·0497 | 0·0499 | − 0·4 | |
| 0·03 „ „ + 1·800 „ „ | 0·0548 | 0·0548 | 0·0 | |
| 0·03 „ „ + 2·400 „ „ | 0·0610 | 0·0602 | + 1·3 | |
| 0·03 „ „ + 2·800 „ „ | 0·0640 | 0·0640 | 0·0 | |
| 0·02 norm. *KJ* + 0·000 norm. *LiCl* | 0·0275 | 0·0236 | +16·5 | 0·206 |
| 0·02 „ „ + 0·437 „ „ | 0·0320 | 0·0291 | +10·0 | |
| 0·02 „ „ + 0·875 „ „ | 0·0357 | 0·0358 | − 0·3 | |
| 0·02 „ „ + 1·312 „ „ | 0·0443 | 0·0441 | + 0·5 | |
| 0·02 „ „ + 1·750 „ „ | 0·0544 | 0·0542 | + 0·4 | |

Auch hier ist die Neutralsalzwirkungsformel in den Natriumchloridlösungen erfüllt, während bei den Lösungen, die Lithiumchlorid enthalten, bei den kleineren Neutralsalzkonzentrationen eine starke Abweichung auftritt. Dagegen gehorchen die derselben Arbeit von Harned entnommenen Messungen der Verseifung von Äthylacetat mit Salzsäure bei Gegenwart von *NaCl* und *LiCl* der Formel ausgezeichnet (Tabelle 8).

Tabelle 8. Verseifung von Äthylacetat. Temperatur 25° C.

| | $v_{beob.}$ | $v_{ber.}$ | % Fehler | $r$ |
|---|---|---|---|---|
| 0·1 norm. *HCl* + 0·000 norm. *NaCl* | 28·8 | 28·8 | 0·0 | 0·086 |
| 0·1 „ „ + 0·500 „ „ | 31·75 | 31·8 | − 0·2 | |
| 0·1 „ „ + 1·000 „ „ | 35·9 | 35·1 | + 2·3 | |
| 0·1 „ „ + 1·500 „ „ | 39·3 | 38·8 | + 1·3 | |
| 0·1 „ „ + 2·000 „ „ | 42·85 | 42·85 | 0·0 | |
| 0·1 „ „ + 3·000 „ „ | 52·3 | 52·3 | 0·0 | |
| 0·1 norm. *HCl* + 0·000 norm. *LiCl* | 28·8 | 29·1 | − 1·0 | 0·0575 |
| 0·1 „ „ + 0·482 „ „ | 31·0 | 31·0 | 0·0 | |
| 0·1 „ „ + 0·964 „ „ | 33·0 | 33·1 | − 0·3 | |
| 0·1 „ „ + 1·446 „ „ | 35·7 | 35·3 | + 1·1 | |
| 0·1 „ „ + 2·409 „ „ | 39·5 | 40·0 | − 1·2 | |

Es liessen sich noch zahlreiche Messungen aus der Literatur anführen, die ebenfalls die Gültigkeit der Neutralsalzwirkungsformel bei kinetischen Messungen gut bestätigen, wobei jedoch immer wieder

gelegentlich bei kleineren Neutralsalzkonzentrationen starke Abweichungen vorkommen, wie sie in Tabelle 7 beim Lithiumchlorid und bei unseren eigenen Messungen beim Magnesiumnitrat beobachtet wurden. Hier soll nur noch etwas eingehender eine Arbeit von Akerlöf[1]) diskutiert werden, in der einerseits die Verseifungsgeschwindigkeit von Äthylacetat bei Gegenwart verschiedener Säuren und deren Salzen gemessen und andererseits in den Reaktionslösungen nach beendigter Verseifung das Potential der Wasserstoffelektrode bestimmt wurde. Aus den Potentialen wurden die Wasserstoffionenaktivitäten nach der Nernstschen Formel berechnet, wobei nach dem Vorschlage von Lewis[2]) an Stelle der Konzentrationen der Wasserstoffionen deren Aktivitäten eingesetzt wurden.

Zwischen der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $v$ und der zugehörigen elektrometrisch gemessenen Wasserstoffionenaktivität $a$ gilt nach Akerlöf die Beziehung

$$v = C_a \cdot \sqrt[3]{a}, \tag{10}$$

wo $C_a$ eine von der Art des Neutralsalzes unabhängige Konstante ist, die mit der Konzentration der Säure ansteigt. Nun wurden oben die Gleichungen aufgestellt:

$$v = v_0 \cdot e^{k_1 c} = v_0 \cdot 10^{r_1 c} \tag{11}$$

und

$$a = a_0 \cdot e^{k_2 c} = a_0 \cdot 10^{r_2 c}, \tag{12}$$

d. h. es wurde angenommen, dass bei Neutralsalzzusatz sowohl die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei Katalysen als auch die dabei wirksame Wasserstoffionenaktivität die Exponentialfunktion erfüllen. Trifft diese Annahme zu, so muss auch die allgemeine Gleichung

$$v = k \cdot a^n \tag{13}$$

für alle Katalysen gelten. Denn schreibt man Gleichung (11) und (12) folgendermassen:

$$\frac{v}{v_0} = 10^{r_1 c}, \tag{14}$$

$$\frac{a}{a_0} = 10^{r_2 c} \tag{15}$$

und potenziert Gleichung (15) mit $\frac{r_1}{r_2}$, so erhält man

$$\left(\frac{a}{a_0}\right)^{\frac{r_1}{r_2}} = 10^{r_1 c} = \frac{v}{v_0}.$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **98**, 260 (1921).
[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 1631 (1912).

Setzt man nun $\frac{r_1}{r_2} = n$ und $\frac{v_0}{a_0^n} = k$, so erhält man die obige Gleichung $v = k \cdot a^n$.

Die spezifische Neutralsalzwirkung beträgt dann also, bezogen auf die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, das $n$ fache von der auf die Aktivitäten bezogenen Neutralsalzwirkung.

Die Durchrechnung der kinetischen Versuche Akerlöfs ergibt, dass die Neutralsalzwirkungsformel streng erfüllt ist in 0·05 norm. salzsaurer Lösung bei Verwendung von $KCl$, $NaCl$, $BaCl_2$ und in salpetersaurer Lösung bei Zusatz von $KNO_3$, $NaNO_3$, $NH_4NO_3$, $Ca(NO_3)_2$ und $Mg(NO_3)_2$. Dagegen treten Abweichungen bei höheren Salzkonzentrationen auf in 0·05 norm. salzsaurer Lösung, der $NH_4Cl$, $CaCl_2$ oder $MgCl_2$ zugesetzt waren und zwar in der Richtung, dass die gefundenen Werte für $v$ niedriger sind als die berechneten. Dies beruht darauf, dass, worauf Akerlöf selbst hinweist, bei den Versuchen mit diesen Salzen in der Lösung kleine Estertröpfchen herumschwammen, die nicht gelöst waren, so dass zu kleine Reaktionsgeschwindigkeiten gefunden wurden. In Tabelle 9 ist eine Auswahl der kinetischen Messungen Akerlöfs mit unseren berechneten Werten für $v$ zusammengestellt.

Und zwar findet sich neben den gut stimmenden Werten für $KCl$, $BaCl_2$, $KNO_3$ und $NaNO_3$ noch die Reihe mit $MgCl_2$, bei der in der konzentriertesten und in neutralsalzfreier Lösung starke Differenzen zwischen Messung und Versuch auftreten.

Von besonderem Interesse ist es nun, dass die Neutralsalzwirkungsformel auch Gültigkeit besitzt für die Änderungen, die das Potential der Wasserstoffelektrode in einer sauren Lösung durch Zusatz eines Salzes der betreffenden Säuren erleidet. Bezeichnet man das Potential in neutralsalzfreier Lösung mit $E_0$, in neutralsalzhaltiger Lösung mit $E$, die entsprechenden Aktivitäten der Wasserstoffionen mit $a_0$ und $a$, so ist die EMK einer Kette, die aus zwei Wasserstoffelektroden in den beiden Lösungen aufgebaut ist, nach Nernst bzw. Lewis

$$E_0 - E = -\frac{RT}{0{\cdot}4343\, nF} \cdot \log \frac{a}{a_0}.$$

Die Neutralsalzwirkungsformel bezogen auf die Aktivitäten lautete:

$$a = a_0 \cdot 10^{r_2 c}, \qquad \text{also} \qquad r_2 c = \log \frac{a}{a_0}.$$

Ist sie erfüllt, so gilt auch:

$$r_2 c = -0{\cdot}4343 \cdot \frac{nF(E_0 - E)}{RT},$$

d. h. die Beziehung zwischen der Potentialdifferenz und der Konzentration des Neutralsalzes ist linear. Man braucht also nur die Potential-

Tabelle 9. Verseifung von Äthylacetat. Temperatur 25° C.

| | $v_{beob.}$ | $v_{ber.}$ | % Fehler | $r$ |
|---|---|---|---|---|
| 0·05 norm. $HCl$ + 0·00 norm. $KCl$ | 13·84 | 14·00 | − 1·1 | |
| 0·05 „ „ + 1·50 „ „ | 17·0 | 16·8 | + 1·2 | |
| 0·05 „ „ + 2·00 „ „ | 17·7 | 17·9 | − 1·1 | 0·053 |
| 0·05 „ „ + 2·50 „ „ | 19·1 | 19·0 | + 0·5 | |
| 0·05 „ „ + 3·00 „ „ | 20·2 | 20·2 | 0·0 | |
| 0·05 „ „ + 3·60 „ „ | 21·7 | 21·7 | 0·0 | |
| 0·05 norm. $HCl$ + 0·00 norm. $BaCl_2$ | 13·84 | 13·84 | 0·0 | |
| 0·05 „ „ + 1·22 „ „ | 17·3 | 17·3 | 0·0 | |
| 0·05 „ „ + 1·62 „ „ | 18·4 | 18·6 | − 1·1 | |
| 0·05 „ „ + 2·02 „ „ | 20·1 | 20·1 | 0·0 | 0·080 |
| 0·05 „ „ + 2·42 „ „ | 21·9 | 21·6 | + 1·4 | |
| 0·05 „ „ + 2·92 „ „ | 23·8 | 23·7 | + 0·5 | |
| 0·05 norm. $HCl$ + 0·00 norm. $MgCl_2$ | 13·84 | 14·78 | − 6·7 | |
| 0·05 „ „ + 2·02 „ „ | 21·1 | 21·1 | 0·0 | |
| 0·05 „ „ + 3·02 „ „ | 25·4 | 25·2 | + 0·8 | |
| 0·05 „ „ + 4·04 „ „ | 31·2 | 30·3 | + 3·0 | 0·077 |
| 0·05 „ „ + 5·06 „ „ | 36·2 | 36·3 | − 0·3 | |
| 0·05 „ „ + 6·06 „ „ | 43·3 | 43·3 | 0·0 | |
| 0·05 „ „ + 7·28 „ „ | 47·8 | 53·7 | − 11 | |
| 0·05 norm. $HNO_3$ + 0·00 norm. $KNO_3$ | 13·83 | 13·49 | + 2·5 | |
| 0·05 „ „ + 0·94 „ „ | 14·5 | 14·5 | 0·0 | |
| 0·05 „ „ + 1·25 „ „ | 14·9 | 14·9 | 0·0 | 0·034 |
| 0·05 „ „ + 1·56 „ „ | 15·3 | 15·3 | 0·0 | |
| 0·05 „ „ + 1·85 „ „ | 15·6 | 15·6 | 0·0 | |
| 0·05 „ „ + 2·25 „ „ | 16·1 | 16·1 | 0·0 | |
| 0·05 norm. $HNO_3$ + 0·00 norm. $NaNO_3$ | 13·83 | 13·81 | + 0·1 | |
| 0·05 „ „ + 1·56 „ „ | 15·5 | 15·5 | 0·0 | |
| 0·05 „ „ + 2·34 „ „ | 16·3 | 16·3 | 0·0 | |
| 0·05 „ „ + 3·12 „ „ | 17·3 | 17·3 | 0·0 | 0·031 |
| 0·05 „ „ + 3·90 „ „ | 18·0 | 18·3 | − 1·6 | |
| 0·05 „ „ + 4·68 „ „ | 18·9 | 19·4 | − 2·6 | |
| 0·05 „ „ + 5·82 „ „ | 21·4 | 21·0 | + 1·9 | |

differenzen als Ordinaten und die zugehörigen Salzkonzentrationen als Abszissen aufzutragen, so müssen die Punkte, wenn die Neutralsalzwirkungsformel erfüllt ist, auf einer Geraden liegen. Um die spezifischen Neutralsalzwirkungen $r_2$ dann zu berechnen, muss man den Richtungsfaktor $\frac{E_0 - E}{c}$ der Geraden mit $-0{\cdot}4343\ \frac{nF}{RT}$ multiplizieren.

Akerlöf hat die Kette

$Hg \mid HgCl$ in gesättigter $KCl$-Lösung | 0·05 norm. $HCl$, $H_2 \mid Pt$

mit und ohne Zusatz von Neutralsalz zur Säure gemessen. In Tabelle 10 sind unter $E_{beob.}$ die Messungsergebnisse Akerlöfs, unter $E_{ber.}$ die nach den obigen Formeln berechneten Werte aufgeführt. Dabei wurden die

Messungen ausgewählt, die den kinetischen Versuchen der Tabelle 9 entsprechen.

Tabelle 10.

Potential der Wasserstoffelektrode. Temperatur 25° C.

| | $E_{beob.}$ | $E_{ber.}$ | Fehler Millivolt | $r_1$ |
|---|---|---|---|---|
| 0·05 norm. $HCl$ + 0·00 norm. $KCl$ | 328·4 | 328·4 | 0·0 | |
| 0·05 „ „ + 1·50 „ „ | 316·7 | 316·0 | + 0·7 | |
| 0·05 „ „ + 2·00 „ „ | 311·7 | 311·8 | − 0·1 | 0·143 |
| 0·05 „ „ + 2·50 „ „ | 307·4 | 307·6 | − 0·2 | |
| 0·05 „ „ + 3·00 „ „ | 303·5 | 303·5 | 0·0 | |
| 0·05 „ „ + 3·60 „ „ | 299·5 | 298·5 | + 1·0 | |
| 0·05 norm. $HCl$ + 0·00 norm. $BaCl_2$ | 328·4 | 328·4 | 0·0 | |
| 0·05 „ „ + 1·22 „ „ | 314·5 | 313·9 | + 0·6 | |
| 0·05 „ „ + 1·62 „ „ | 310·2 | 309·1 | + 1·1 | |
| 0·05 „ „ + 2·02 „ „ | 304·5 | 304·4 | + 0·1 | 0·203 |
| 0·05 „ „ + 2·42 „ „ | 299·5 | 299·6 | 0·0 | |
| 0·05 „ „ + 2·92 „ „ | 293·6 | 293·6 | 0·0 | |
| 0·05 norm. $HCl$ + 0·00 norm. $MgCl_2$ | 328·4 | 345·5 | − 16·9 | |
| 0·05 „ „ + 2·02 „ „ | 303·1 | 306·0 | − 2·9 | |
| 0·05 „ „ + 3·02 „ „ | 287·4 | 287·4 | 0·0 | |
| 0·05 „ „ + 4·04 „ „ | 270·6 | 267·8 | + 2·8 | 0·330 |
| 0·05 „ „ + 5·06 „ „ | 250·8 | 248·2 | + 2·6 | |
| 0·05 „ „ + 6·06 „ „ | 228·2 | 228·9 | − 0·7 | |
| 0·05 „ „ + 7·28 „ „ | 205·5 | 205·5 | 0·0 | |
| 0·05 norm. $HNO_3$ + 0·00 norm. $KNO_3$ | 328·4 | 332·7 | − 4·3 | |
| 0·05 „ „ + 0·94 „ „ | 322·5 | 322·6 | − 0·1 | |
| 0·05 „ „ + 1·25 „ „ | 319·6 | 319·3 | + 0·3 | |
| 0·05 „ „ + 1·56 „ „ | 316·0 | 316·0 | 0·0 | 0·184 |
| 0·05 „ „ + 1·85 „ „ | 313·0 | 312·9 | + 0·1 | |
| 0·05 „ „ + 2·25 „ „ | 308·6 | 308·6 | 0·0 | |
| 0·05 norm. $HNO_3$ + 0·00 norm. $NaNO_3$ | 328·4 | 331·0 | − 2·6 | |
| 0·05 „ „ + 1·56 „ „ | 315·7 | 315·7 | 0·0 | |
| 0·05 „ „ + 2·34 „ „ | 308·7 | 308·0 | + 0·7 | |
| 0·05 „ „ + 3·12 „ „ | 300·9 | 300·3 | + 0·6 | 0·169 |
| 0·05 „ „ + 3·90 „ „ | 292·6 | 292·6 | 0·0 | |
| 0·05 „ „ + 4·68 „ „ | 285·0 | 285·0 | 0·0 | |
| 0·05 „ „ + 5·82 „ „ | 271·0 | 273·7 | − 2·7 | |

Man sieht, dass die Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung eine ausgezeichnete ist. Eine Ausnahme bilden lediglich in den Lösungen mit $KNO_3$ und $MgCl_2$ die neutralsalzfreien Lösungen, d. h. wir finden hier dieselben Abweichungen, denen wir bei den kinetischen Messungen wiederholt begegnet sind.

Wie schon oben erwähnt, hat Akerlöf aus seinen Messungen die Formel $v = C_a \cdot \sqrt[3]{a}$ abgeleitet, wobei $C_a$ eine von der Art des Neutralsalzes unabhängige Konstante sein soll. In der Zusammenstellung seiner

Messungen hat er auch den Wert $C_a^2 \cdot 10^{10}$ berechnet, der also konstant sein müsste. Tatsächlich hat er weder für ein und dasselbe Neutralsalz denselben Wert erhalten, noch dann, wenn man die Messungen mit verschiedenen Neutralsalzen miteinander vergleicht. Vielmehr schwanken die Werte zwischen 0·13 und 1·75 und liegen bei der Mehrzahl der Messungen bei ungefähr 0·7.

Wäre die Formel von Akerlöf richtig, so müssten, wie oben abgeleitet, die Beziehungen bestehen

$$a = a_0 \cdot 10^{r_2 c} \qquad \text{und} \qquad v = v_0 \cdot 10^{n r_2 c},$$

d. h. die spezifische Neutralsalzwirkung bei der Reaktionsgeschwindigkeit müsste $n$ mal so gross sein wie bei der Wasserstoffionenaktivität. Um dies zu prüfen, haben wir in Tabelle 11 die spezifische Neutralsalzwirkung für die Reaktionsgeschwindigkeit und Aktivität bei den Akerlöfschen Messungen in salzsaurer und salpetersaurer Lösung berechnet und deren Quotienten gebildet. Nach Akerlöf müsste der Quotient

Tabelle 11.

| Säure | Neutralsalz | Verseifung $r_1$ | Potentialmessung $r_2$ | $\frac{r_2}{r_1}$ |
|---|---|---|---|---|
| 0·05 norm. *HCl* | *KCl* | 0·053 | 0·143 | 2·7 |
| 0·05 „ „ | *NaCl* | 0·067 | 0·188 | 2·8 |
| 0·05 „ „ | $NH_4Cl$ | 0·0545 | 0·116 | 2·1 |
| 0·05 „ „ | $BaCl_2$ | 0·080 | 0·203 | 2·5 |
| 0·05 „ „ | $CaCl_2$ | 0·067 | 0·262 | 3·9 |
| 0·05 „ „ | $MgCl_2$ | 0·077 | 0·330 | 4·3 |
| 0·05 norm. $HNO_3$ | $KNO_3$ | 0·034 | 0·184 | 5·4 |
| 0·05 „ „ | $NaNO_3$ | 0·031 | 0·169 | 5·4 |
| 0·05 „ „ | $Ca(NO_3)_2$ | 0·027 | 0·202 | 7·5 |
| 0·05 „ „ | $Mg(NO_3)_2$ | 0·028 | 0·145 | 5·2 |

$\frac{r_2}{r_1}$ gleich 3 sein, tatsächlich schwankt er zwischen 2·1 und 7·5. Dies scheint darauf hinzuweisen, dass die Neutralsalzwirkung bei der Esterverseifung nicht ausschliesslich in einer Vergrösserung der Wasserstoffionenaktivität und damit der Reaktionsgeschwindigkeit besteht, sondern dass die Neutralsalze von sich aus noch einen spezifischen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausüben, den zu deuten man allerdings noch nicht in der Lage ist.

Es bleibt noch übrig, einige andere elektrometrische Aktivitätsmessungen aus der Literatur anzuführen, um zu zeigen, dass sie die Exponentialfunktion erfüllen. Dies geht besonders klar hervor aus den

nach Abschluss unserer Versuche erschienenen Messungen von Wilke und Kieninger[1]), die den Einfluss des Kochsalzes auf das Potential der Wasserstoffelektrode in Salzsäure untersuchten. Von den genannten Forschern wird gezeigt, dass man gerade Linien erhält, wenn man bei konstanter Azidität die gemessenen Potentiale als Ordinaten, die Kochsalzkonzentrationen als Abszissen aufträgt.

Schon früher war der Einfluss von Neutralsalzen auf das Potential der Wasserstoffelektrode in Bromwasserstoffsäure von Arkadjev[2]) und Przeborowski[3]) gemessen. Aus der Arbeit von Arkadjev sind einige Messungsreihen in Tabelle 12 zusammengestellt und die von uns nach der Neutralsalzwirkungsformel berechneten Potentiale hinzugefügt.

Tabelle 12.

Potential der Wasserstoffelektrode. Zimmertemperatur.

| | | | | | $(E_0-E)_{beob.}$ Millivolt | $(E_0-E)_{ber.}$ Millivolt | Fehler Millivolt | $r$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0·1 | norm. | *HBr* | + 0·0 | norm. *KBr* | 0·0 | + 6·3 | − 6·3 | |
| 0·1 | „ | „ | + 0·5 | „ „ | − 2·9 | + 0·8 | − 3·7 | |
| 0·1 | „ | „ | + 1·0 | „ „ | − 5·0 | − 4·6 | − 0·4 | 0·189 |
| 0·1 | „ | „ | + 2·0 | „ „ | −15·1 | −15·5 | + 0·4 | |
| 0·1 | „ | „ | + 3·0 | „ „ | −27·2 | −26·3 | − 0·9 | |
| 0·1 | „ | „ | + 4·0 | „ „ | −36·7 | −37·1 | + 0·4 | |
| 0·1 | norm. | *HBr* | + 0·0 | norm. *NaCl* | 0·0 | + 4·4 | − 4·4 | |
| 0·1 | „ | „ | + 1·0 | „ „ | − 8·1 | − 8·1 | 0·0 | |
| 0·1 | „ | „ | + 2·0 | „ „ | −20·8 | −20·6 | − 0·2 | 0·218 |
| 0·1 | „ | „ | + 3·0 | „ „ | −32·1 | −33·1 | + 1·0 | |
| 0·1 | „ | „ | + 4·0 | „ „ | −46·6 | −45·7 | − 0·9 | |
| 0·1 | „ | „ | + 5·0 | „ „ | −58·2 | −58·2 | 0·0 | |
| 0·1 | norm. | *HBr* | + 0·0 | norm. *LiCl* | 0·0 | +19·1 | −19·1 | |
| 0·1 | „ | „ | + 0·5 | „ „ | − 7·7 | + 9·1 | −16·8 | |
| 0·1 | „ | „ | + 1·0 | „ „ | −11·9 | − 0·8 | −11·1 | |
| 0·1 | „ | „ | + 2·0 | „ „ | −27·6 | −20·7 | − 6·9 | |
| 0·1 | „ | „ | + 4·0 | „ „ | −60·6 | −60·6 | 0·0 | 0·346 |
| 0·1 | „ | „ | + 6·0 | „ „ | −100·2 | −100·5 | + 0·3 | |
| 0·1 | „ | „ | + 8·0 | „ „ | −140·1 | −140·3 | + 0·2 | |
| 0·1 | „ | „ | +10·0 | „ „ | −182·3 | −180·3 | − 2·3 | |
| 0·1 | „ | „ | +12·0 | „ „ | −219·7 | −220·0 | + 0·3 | |

Hier treten die Differenzen zwischen Messung und Berechnung bei niederen Salzkonzentrationen besonders deutlich hervor, während wiederum bei höheren Salzkonzentrationen beste Übereinstimmung besteht.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **116**, 215 (1925).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **104**, 192 (1923).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **107**, 270 (1923).

Dass dieselben Gesetzmässigkeiten auch für den Einfluss von Neutralsalzen auf das Potential von Metallen gegen ihre Lösung gelten, lehren die interessanten Versuche von Poma und Patroni[1]). Diese untersuchten unter anderem den Einfluss, den Nitrate auf das Potential des Kupfers in Kupfernitratlösungen ausüben. Sie fanden, dass ein geringer Neutralsalzzusatz so, wie es das Massenwirkungsgesetz verlangt, das Potential des Kupfers nach der unedlen Seite verschiebt. In höherer Neutralsalzkonzentration dagegen findet eine Umkehr des Potentials statt, das nunmehr edleren Werten zustrebt. Die der Arbeit von Poma und Patroni entnommenen Messungsreihen der Tabelle 13 belegen dies. Man sieht, dass die Potentiale, nachdem sie ihren Minimalwert durchschritten haben, der Exponentialfunktion folgen.

Tabelle 13. Potential des Kupfers. Temperatur 17° C.

| | | | | | | $(E_0-E)$beob. (Millivolt) | $(E_0-E)$ber. Millivolt | Fehler Millivolt | $r$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0·2 | norm. | $Cu(NO_3)_2$ | + 0·00 | norm. | $NaNO_3$ | 0·0 | + 7·5 | − 7·5 | 0·126 |
| 0·2 | „ | „ | + 0·55 | „ | „ | + 1·3 | + 5·5 | − 4·2 | |
| 0·2 | „ | „ | + 1·38 | „ | „ | + 2·1 | + 2·5 | − 0·4 | |
| 0·2 | „ | „ | + 2·75 | „ | „ | − 2·0 | − 2·4 | + 0·4 | |
| 0·2 | „ | „ | + 4·13 | „ | „ | − 7·7 | − 7·6 | − 0·1 | |
| 0·2 | „ | „ | + 5·50 | „ | „ | −12·5 | −12·5 | 0·0 | |
| 0·2 | norm. | $Cu(NO_3)_2$ | + 0·00 | norm. | $LiNO_3$ | 0·0 | +13·5 | −13·5 | 0·262 |
| 0·2 | „ | „ | + 1·08 | „ | „ | + 2·6 | + 2·9 | − 0·3 | |
| 0·2 | „ | „ | + 2·15 | „ | „ | − 7·5 | − 7·7 | + 0·2 | |
| 0·2 | „ | „ | + 3·23 | „ | „ | −18·7 | −18·3 | − 0·5 | |
| 0·2 | „ | „ | + 4·31 | „ | „ | −29·1 | −29·0 | − 0·1 | |
| 0·2 | norm. | $Cu(NO_3)_2$ | + 0·00 | norm. | $Sr(NO_3)_2$ | 0·0 | + 6·0 | − 6·0 | 0·164 |
| 0·2 | „ | „ | + 0·86 | „ | „ | − 0·9 | + 2·0 | − 2·9 | |
| 0·2 | „ | „ | + 1·71 | „ | „ | − 2·2 | − 2·1 | − 0·1 | |
| 0·2 | „ | „ | + 2·57 | „ | „ | − 5·4 | − 6·1 | + 0·7 | |
| 0·2 | „ | „ | + 3·42 | „ | „ | −10·4 | −10·1 | − 0·3 | |

Die Anwendung unserer Exponentialformel lehrt deutlich, dass man bei der Neutralsalzwirkung auf die elektrometrisch gemessene Aktivität zwei Konzentrationsgebiete des Neutralsalzzusatzes zu unterscheiden hat. In dem ersten bei geringem Neutralsalzzusatz vorliegenden wird die Aktivität durch die interionischen Kräfte vermindert. Bei höheren Konzentrationen des Neutralsalzes hingegen tritt die Wirkung der interionischen Kräfte so weit zurück, dass die Neutralsalzwirkungsformel gilt.

Die Wirkung der interionischen Kräfte bei kleinen Salzkonzentrationen muss naturgemäss dann wegfallen, wenn man nicht ein

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 196 (1914).

Neutralsalz, d. h. einen Elektrolyten, sondern einen Nichtelektrolyten wie Zucker zusetzt. Dies zeigen die Messungen, die Schreiner[1]) über den Einfluss von Zucker auf das Potential der Chinhydronelektrode, die man ja als eine reversible Wasserstoffelektrode mit sehr kleinem Wasserstoffdruck ansehen kann, ausgeführt hat (siehe Tabelle 14).

Tabelle 14. Chinhydronelektrode. Temperatur 18° C.

| | $E_{beob.}$ | $E_{ber.}$ | Fehler Millivolt | $r$ |
|---|---|---|---|---|
| 0·005 norm. *HCl* + 0·0 mol. Traubenzucker | 315·8 | 315·8 | 0·0 | |
| 0·005 „ „ + 0·2 „ „ | 316·8 | 317·2 | − 0·4 | |
| 0·005 „ „ + 0·4 „ „ | 318·6 | 318·6 | 0·0 | |
| 0·005 „ „ + 0·6 „ „ | 320·6 | 320·1 | + 0·5 | |
| 0·005 „ „ + 0·8 „ „ | 322·3 | 321·5 | + 0·8 | |
| 0·005 „ „ + 1·0 „ „ | 324·0 | 322·9 | + 1·1 | 0·123 |
| 0·005 „ „ + 1·2 „ „ | 324·3 | 324·3 | 0·0 | |
| 0·005 „ „ + 1·4 „ „ | 325·1 | 325·7 | − 0·6 | |
| 0·005 „ „ + 1·6 „ „ | 326·1 | 327·1 | − 1·0 | |
| 0·005 „ „ + 1·8 „ „ | 328·1 | 328·6 | − 0·5 | |
| 0·005 „ „ + 2·0 „ „ | 330·9 | 330·0 | + 0·9 | |
| 0·005 norm. *HCl* + 0·0 mol. Rohrzucker | 315·8 | 314·2 | + 1·6 | |
| 0·005 „ „ + 0·2 „ „ | 316·8 | 317·5 | − 0·7 | |
| 0·005 „ „ + 0·4 „ „ | 320·5 | 320·7 | − 0·2 | |
| 0·005 „ „ + 0·6 „ „ | 323·9 | 323·9 | 0·0 | |
| 0·005 „ „ + 0·8 „ „ | 327·2 | 327·2 | 0·0 | |
| 0·005 „ „ + 1·0 „ „ | 330·2 | 330·4 | − 0·2 | 0·282 |
| 0·005 „ „ + 1·2 „ „ | 333·8 | 333·6 | + 0·2 | |
| 0·005 „ „ + 1·4 „ „ | 336·0 | 336·9 | − 0·9 | |
| 0·005 „ „ + 1·6 „ „ | 339·7 | 340·1 | − 0·4 | |
| 0·005 „ „ + 1·8 „ „ | 342·8 | 343·3 | − 0·5 | |
| 0·005 „ „ + 2·0 „ „ | 347·2 | 346·6 | + 0·6 | |

Hier ergeben für alle Konzentrationsgebiete des Zuckers Versuch und Rechnung vollständige Übereinstimmung.

Betrachtet man zusammenfassend das in den beiden vorhergehenden Abschnitten zusammengestellte Versuchsmaterial, so sieht man, dass die Neutralsalzwirkungsformel

$$v = v_0 \cdot 10^{r_1 c} \quad \text{bzw.} \quad a = a_0 \cdot 10^{r_2 c}$$

sowohl für den Einfluss von Neutralsalzen auf die verschiedenen Wasserstoffionenkatalysen und auf die Jodionenkatalyse, wie auch für die Änderung der Potentiale des Wasserstoffs und des Kupfers durch Neutralsalz Gültigkeit besitzt. Jedoch ist bei der elektrometrischen Messung der Aktivität die Einschränkung zu machen, dass, sofern das zugesetzte Neutralsalz ein Elektrolyt ist, die Formel nur bei höherer Neutralsalz-

[1]) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **135**, 351 (1924).

konzentration, d. h. etwa von 1 *n* aufwärts, anwendbar ist. Bei niederen Neutralsalzkonzentrationen hingegen wird häufig beobachtet, dass die ersten Neutralsalzzusätze die Aktivität vermindern und erst weitere Zusätze nach Durchschreiten eines Minimums dieselbe nach der Exponentialformel erhöhen. Diese Erscheinung tritt jedoch nicht auf, wenn an Stelle eines elektrolytisch dissoziierten Salzes ein indifferenter organischer Stoff wie der Zucker der Lösung zugesetzt wird. Man darf daraus wohl den Schluss ziehen, dass die aktivitätsvermindernde Wirkung kleiner Salzzusätze, die ja auch vom Massenwirkungsgesetz gefordert wird, durch die interionischen Kräfte zustande kommt, die natürlich bei Zusatz von Zucker keine Rolle spielen. Bei den Katalysen treten die Abweichungen von der Neutralsalzwirkungsformel nur in einigen Fällen, und hier wesentlich weniger stark als bei der elektrometrischen Aktivitätsmessung hervor. Dies deutet darauf hin, dass bei den Katalysen, wie auch schon von Bjerrum angenommen wurde, eine Wirkung der interionischen Kräfte gar nicht oder nur in untergeordnetem Umfange anzunehmen ist. Von besonderem Interesse ist noch, dass die Extrawirkung starker Säuren bei der Wasserstoffionenkatalyse demselben Gesetz gehorcht wie die Neutralsalzwirkung.

### 3. Zur Theorie der Neutralsalzwirkung.

Der Umstand, dass für alle Neutralsalzwirkungen, die in vorliegender Arbeit diskutiert wurden, sofern die Neutralsalzkonzentration 1 *n* überstieg, die Neutralsalzwirkungsformel exakte Gültigkeit besitzt, so dass die für die verschiedenen Vorgänge gefundenen Exponentialkurven sich lediglich durch ihren Richtungsfaktor unterscheiden, deutet darauf hin, dass der Neutralsalzwirkung offenbar ein einfaches Gesetz zugrunde liegt, das in konzentrierten Lösungen besser zutage tritt als in verdünnten, weil in verdünnten Lösungen der Einfluss der interionischen Kräfte die Neutralsalzwirkung überlagert. Und zwar hat es den Anschein, als ob hier die Anschauungen, die man früher auf Grund des Studiums verdünnter Lösungen gewonnen hat, nicht zum Ziele führen. Goldschmidt[1]) und Bredig[2]), sowie andere Forscher[3]) haben die

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **70**, 627 (1910); **81**, 30 (1913); Zeitschr. f. Elektrochemie **15**, 4 (1909); **17**, 684 (1911).

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **18**, 535 (1912).

[3]) Snethlage, Zeitschr. f. Elektrochemie **18**, 539 (1912); Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 211 (1913); **90**, 1 (1915); Millar, Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 123 (1913); Braune, Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 170 (1913); Acree, Amer. Chem. Journ. **38**, 258 (1907); **48**, 352 (1912); **49**, 345 (1913); Taylor, Meddel. K. Vet. Acad. Nobelinst. **2**, Nr. 35 (1913); Nr. 37 (1913); **3**, Nr. 1 (1914); Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 551 (1913); **39**, 422 (1917).

Annahme vertreten, dass bei Säurekatalysen nicht nur die Wasserstoffionen, sondern auch die undissoziierte Säure wirksam sei und zwar bei starken Säuren die letztere stärker als die ersteren. Die Neutralsalzwirkung kommt dann dadurch zustande, dass durch das Neutralsalz die Dissoziation der Säure zurückgedrängt wird und dadurch die undissoziierten Säuremoleküle katalytisch wirksam werden. Diese Anschauung, die zunächst anerkannt wurde, wird von den Autoren der neueren Arbeiten[1]) meist abgelehnt. Auch Goldschmidt[2]) selbst hält sie neuerdings wenigstens für starke Säuren nicht für wahrscheinlich. Auch unsere Versuche lassen sich nicht mit ihr in Einklang bringen. Denn 0·25 norm. Salpetersäure, mit der die Messungen ausgeführt wurden, hat nach Leitfähigkeitsmessungen den Dissoziationsgrad 0·90. Es sind also 10% der Säure als nicht dissoziierte Moleküle vorhanden. Durch Neutralsalzzusatz kann die Konzentration der letzteren höchstens auf 100%, also auf den 10fachen Wert gesteigert werden. Demgemäss könnte auch die Reaktionsgeschwindigkeit maximal auf das 10fache durch Neutralsalzzusatz erhöht werden, während bei unseren Versuchen Steigerungen bis zum 36fachen der in der neutralsalzfreien Lösung gemessenen Geschwindigkeit beobachtet wurden.

Auch die theoretischen Betrachtungen, die auf Grund der Hypothese der vollkommenen Dissoziation der Elektrolyte und der Wirkung der interionischen Kräfte bei dem Einfluss der Neutralsalze angestellt sind[3]), dürften lediglich zur Deutung der Abweichungen, welche namentlich die Potentialmessungen bei geringem Neutralsalzzusatz aufweisen, heranzuziehen sein. Dagegen kann man wenigstens qualitativ alle in konzentrierter Lösung auftretenden Erscheinungen, die vorstehend diskutiert wurden, mit Hilfe der Hydratationstheorie deuten. Diese Theorie, die in letzter Zeit besonders von Bjerrum[4]) und Schreiner[5]) weiter ausgestaltet wurde, nimmt an, dass die Ionen der Elektrolyte in wässeriger Lösung im Gleichgewicht mit Ionenhydraten zugegen sind. Bei der Wasserstoffionenkatalyse wären dann nur die in dem Gleichgewicht

$$H^+ \cdot nH_2O \rightleftarrows H^+ + nH_2O$$

[1]) Z. B. Harned, Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 461 (1918); Bjerrum, Zeitschr. f. Elektrochemie **24**, 321 (1918); Akerlöf, Zeitschr. f. physik. Chemie **98**, 260 (1921); Kailan, Zeitschr. f. physik. Chemie **94**, 111 (1920).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **114**, 21 (1924).

[3]) Vgl. z. B. Brönstedt, Zeitschr. f. physik. Chemie **102**, 169 (1922); Bjerrum, Zeitschr. f. physik. Chemie **108**, 82 (1924).

[4]) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **109**, 275 (1920).

[5]) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **121**, 321 (1922); **135**, 333 (1924).

vorhandenen freien Wasserstoffionen katalytisch wirksam, und ebenso wären nur diese bei der Potentialmessung potentialbestimmend. Ein Neutralsalzzusatz nimmt, da auch die Ionen des Salzes hydratisiert sind, einen Teil des Lösungswassers für sich in Anspruch und verschiebt daher das obige Gleichgewicht nach rechts. Ebenso wird in neutralsalzfreier Lösung mit wachsender Säurekonzentration das Gleichgewicht nach rechts verschoben, weil ja die Konzentration des nicht an Ionen gebundenen freien Wassers um so kleiner wird, je mehr Säure vorhanden ist. Infolgedessen wächst auch, wie oben gezeigt, die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante stärker als die Säurekonzentration.

Nach der Hydratationstheorie sollten diejenigen Salze die stärkste spezifische Neutralsalzwirkung zeigen, deren Ionen die grösste Tendenz haben, Hydrate zu bilden. Nimmt man, wie dies auch von anderer Seite geschehen ist[1]), an, dass die Affinität der gelösten Salze zum Wasser mit deren Vermögen, im kristallisierten Zustand Hydrate zu bilden, parallel geht, so sollten die wasserreichsten kristallisierten Hydrate, in Wasser gelöst, die stärkste Neutralsalzwirkung ausüben. Dass das bei der Cyanamidhydrolyse zutrifft, lehrt die folgende Zusammenstellung (siehe Tabelle 15).

Tabelle 15.

| Neutralsalz | Spezifische Neutralsalzwirkung $r$ | Kristallisiertes Hydrat im Gleichgewicht mit gesättigter Lösung bei 25° | 1 Grammäquivalent des kristallis. Hydrates bindet Mol $H_2O$ |
|---|---|---|---|
| $KNO_3$ | 0·070 | — | — |
| $NaNO_3$ | 0·096 | — | — |
| $NH_4NO_3$ | 0·105 | — | — |
| $Ca(NO_3)_2$ | 0·108 | $Ca(NO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$ | $2\,H_2O$ |
| $LiNO_3$ | 0·144 | $LiNO_3 \cdot 3\,H_2O$ | $3\,H_2O$ |
| $Mg(NO_3)_2$ | 0·174 | $Mg(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ | $3\,H_2O$ |

Wie man sieht, steigt die spezifische Neutralsalzwirkung mit der Zahl der Wassermoleküle, die 1 Grammäquivalent des kristallisierten Salzes zu binden vermag.

[1]) Hantzsch, loc. cit., S. 241.

## Ergebnisse der Arbeit.

1. Es wurde die Neutralsalzwirkung bei der durch Salpetersäure katalytisch beschleunigten Reaktion

$$CNNH_2 + H_2O \rightarrow CO{<}^{NH_2}_{NH_2}$$

untersucht und gefunden, dass bei konstanter Säurekonzentration mit wachsender Neutralsalzkonzentration die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante stärker zunimmt als die Salzkonzentration.

2. Bezeichnet man die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante in neutralsalzfreier Cyanamidlösung konstanter Azidität mit $v_0$, jene in einer Lösung derselben Azidität und der Neutralsalzkonzentration $c$ mit $v$, so gilt die Beziehung $\frac{1}{c} \log \frac{v}{v_0} = r$, wobei $r$, die sogenannte spezifische Neutralsalzwirkung, konstant und für die verschiedenen Neutralsalze verschieden gross ist.

3. Auch in neutralsalzfreier salpetersaurer Cyanamidlösung ist die Reaktionsgeschwindigkeit nicht der Salpetersäurekonzentration proportional, sondern nimmt stärker zu als diese, d. h. die Salpetersäure zeigt ausser der katalytischen Wirkung noch eine Extrawirkung, die der Neutralsalzwirkung ähnlich ist.

4. Bezeichnet man die einander zugehörigen Werte der Salpetersäurekonzentration und der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit $c_1$ und $v_1$ bzw. $c_2$ und $v_2$, so gehorcht die Extrawirkung der Salpetersäure der Formel:

$$\frac{1}{c_2 - c_1} \log \frac{v_2 \cdot c_1}{v_1 \cdot c_2} = r.$$

5. Es wird an Beispielen aus der Literatur gezeigt, dass die Neutralsalzwirkungsformel ganz allgemein für Katalysen gültig ist, sofern die Neutralsalzkonzentration 1 norm. überschritten wird.

6. Ebenso gilt mit derselben Einschränkung für den Einfluss von Neutralsalzen auf die elektrometrisch gemessene Aktivität von Wasserstoff- und Kupferionen die analog gebaute Formel

$$\frac{1}{c} \log \frac{a}{a_0} = r_1,$$

in der $a_0$ die Aktivität in neutralsalzfreier, $a$ in neutralsalzhaltiger Lösung, $c$ die Konzentration des Neutralsalzes und $r_1$ eine von der Art des Neutralsalzes abhängige Konstante bedeutet.

Stuttgart, Anfang November 1925.

# Nachweis und Messung der Diffusion von adsorbierten Molekeln an Oberflächen fester Körper.

Von

**M. Volmer und G. Adhikari.**

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 11. 25.)

Während die Bewegung und Ausbreitung adsorbierter Stoffe an Flüssigkeitsoberflächen altbekannt, allerdings noch nie quantitativ behandelt worden ist[1]), hat sich die Ausbreitung an festen Körpern adsorbierter Stoffe völlig der Beobachtung entzogen. Sie ist nicht einmal in den die Adsorptionserscheinung behandelnden Theorien in Betracht gezogen worden. Insbesondere wird auch in den physikalisch so inhaltreichen Arbeiten von Langmuir die Wärmebewegung der adsorbierten Molekeln unberücksichtigt gelassen.

Die Aufmerksamkeit wurde zum erstenmal auf die genannte Erscheinung gelenkt durch die Beobachtungen von Volmer und Estermann[2]) über das Wachstum von Quecksilberkristallen aus reinem Dampf bei niedrigen Drucken. Die hierbei festgestellten Erscheinungen liessen sich nur befriedigend deuten durch die Annahme einer die Kristalle umgebenden Adsorptionsschicht von Quecksilbermolekeln, die eine freie Beweglichkeit in der Fläche besitzen. Die im folgenden mitgeteilten Experimente stellen die Wärmebewegung in der Adsorptionsschicht sicher und erlauben, die annähernde Grösse des Reibungswiderstandes anzugeben.

Es mag noch vorausgeschickt werden, dass der Mechanismus der Ausbreitung über Oberflächen flüssiger und fester Körper wesentliche Verschiedenheiten aufweist. Auf der Flüssigkeitsoberfläche ist der Vorgang, wie Volmer und Mahnert[3]) dargelegt haben, eine hydrodynamische Strömung, bei der die Flüssigkeitsmoleküle mitbewegt werden, dagegen findet auf Oberflächen fester Körper lediglich eine Verschiebung

[1]) Eine theoretische und experimentelle Untersuchung ist im Gange.

[2]) Zeitschr. f. Physik **7**, 13 (1921); vgl. ferner Estermann, Zeitschr. f. physik. Chemie **106**, 403 (1923) und Zeitschr. f. Physik **33**, 320 (1925).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **115**, 239—252 (1925).

der adsorbierten Moleküle statt, während die Moleküle der Unterlage nur um ihre Gleichgewichtslagen Schwingungen ausführen können.

Durch das Hinausschwingen der Moleküle der festen Unterlage sind nun Zusammenstösse mit den adsorbierten Molekülen bedingt, die eine jedesmalige Richtungsänderung zur Folge haben. Die Ausbreitung erhält dadurch Ähnlichkeit mit der Diffusion in Lösungen und in Gasen. Ihre Geschwindigkeit wird viel kleiner als im Falle der Oberflächenausbreitung auf Flüssigkeiten zu erwarten sein.

Dementsprechend wurde die Versuchsanordnung gewählt. Es wurde ein Glasblättchen in der Weise gewonnen, dass man eine dünnwandige frisch geblasene grosse Kugel zertrümmerte. Ein ausgesuchtes Blättchen von einer Länge von ungefähr 4 mm, einer Breite von 2 bis 3 mm, einer Dicke von $^1/_{10}$ mm wurde an das eine dünne Platinhäkchen angeschmolzen. Sodann brachte man flüssiges Benzophenon auf die eine Seite und liess es kristallisieren. So erhielt man unter vielen Fehlversuchen gelegentlich Blättchen, die einen von Benzophenon freien Streifen am Rand von der Breite von etwa 1 bis $^1/_{10}$ mm aufwiesen.

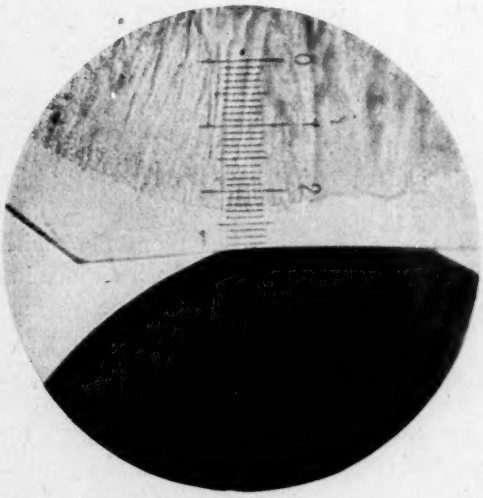

Fig. 1.

Besser ging man so vor, dass man das Benzophenon bis auf den Rand kristallisieren liess und einen freien Rand von einigen $^1/_{100}$ mm durch Weglösen des Benzophenons mittels Quecksilbertropfen herstellte.

Der eigentliche Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt: Das Quecksilber tropfte aus einer nach oben umgebogenen Kapillarspitze, die durch einen Gummischlauch mit einem Quecksilberreservoir verbunden war. An dem Stativ, das die Kapillarspitze festhielt, konnte man einen Griff befestigen, an dem ein kurzes horizontales Rohr angelötet war. Der Griff war mit Mikrometerschrauben versehen, so dass das Rohr sowohl parallel zu sich als auch in vertikaler Ebene bewegt werden konnte. Die Pinzette, die das Blättchen hielt, wurde in diesem Metallrohr festgeklemmt und mit Hilfe der Mikrometerschraube die Ein-

stellung so getroffen, dass der Tropfen sich auf der Glaskante ausbreitete, ohne jedoch auf die Glasfläche selbst überzutreten, und mit der Glaskante während der Zeit der Berührung scharf abgegrenzt wurde (siehe Mikroaufnahme Fig. 1).

Diese Begrenzungslinie zwischen dem Tropfen und der Kante war bei einer bestimmten Einstellung für alle folgenden Tropfen die gleiche und wird in der Folge als Breite bezeichnet. Diese sowie der Abstand zwischen der Benzophenonschicht und der Glaskante wurde mittels der Okularskala festgestellt (1 Teilstrich entspricht $^1/_{100}$ mm). Man wählte die Einstellung so, dass die Zeit, während der kein Tropfen die Glaskante berührte, klein war gegenüber der Zeit der Berührung. Die Tropfenzahl betrug im Mittel 70 pro Minute.

Die Wägungen wurden auf einer Mikrowage, die schon von Volmer und Mahnert gebraucht wurde, ausgeführt; ihre Empfindlichkeit betrug diesmal $4 \cdot 10^{-7}$ g pro Teilstrich.

Gang der Versuche: Zwei möglichst gleich grosse und schwere Glasblättchen mit Benzophenon werden hergestellt, wie oben beschrieben, und auf der Mikrowage gewogen. Durch ein drittes, möglichst gleich schweres Glasblättchen ohne Benzophenon wurde die Konstanz der Wage kontrolliert. Wenn man nun eins von den beiden Blättchen mit Benzophenon zu einem Versuch benutzte, so wurde nach einigen Stunden die Gewichtsabnahme bei diesem Blättchen durch Abführung der Moleküle durch die Quecksilberoberfläche und die Verdampfung, bei dem zweiten Blättchen allein durch die Verdampfung gegeben. Durch Differenzbildung der beiden Gewichtsabnahmen erhielt man die durch Oberflächendiffusion eingetretene Gewichtsabnahme allein, da die beiden Blättchen zu gleicher Zeit gleiche Verdampfungen zeigten.

Zur Sicherheit wurden beim nächsten Versuch die beiden Blättchen vertauscht. Das gewonnene Zahlenmaterial ist in Tabelle 1 zusammengestellt.

Bei Versuchen bei 17° C betrug im Mittel der Gewichtsverlust durch Verdampfung pro Stunde $1 \cdot 10^{-7}$ g, dagegen war die durch Oberflächenwanderung und Verdampfung zusammen bedingte Gewichtsabnahme $= 5 \cdot 10^{-7}$ g; bei 22° C war der Verdampfungsverlust verhältnismässig grösser, was zu erwarten ist, da der Dampfdruck viel schneller mit der Temperatur ansteigt als der zweidimensionale Lösungsdruck in der Glasoberfläche.

Das obige Zahlenmaterial beweist zunächst das Vorhandensein des vermuteten Effektes — die Diffusion über Oberflächen —; damit ist gleichzeitig die Existenz eines zweidimensionalen Druckgefälles von

Tabelle 1.

| Länge der Berührungslinie „Breite" in $10^{-3}$ cm | Entfernung der Glaskante von der Benzophenongrenze in $10^{-3}$ cm | Versuchsdauer in Stunden | Gewichtsabnahme (mit Abzug des durch Verdampfung eingetretenen Verlusts) in Gramm | Gewichtsverlust durch Verdampfung allein während der gleichen Zeit in Gramm |
|---|---|---|---|---|
| Versuche bei 17° C. | | | | |
| 30 | 6 | 3 | $8 \cdot 10^{-7}$ | $4 \cdot 10^{-7}$ u. weniger |
| 30 | 3 | 3·5 | $8 \cdot 10^{-7}$ | |
| 30 | 3 | 4·5 | $12 \cdot 10^{-7}$ | |
| 30 | 4 | 3·0 | $10 \cdot 10^{-7}$ | |
| 30 | 2 | 4·0 | $18 \cdot 10^{-7}$ | |
| 50 | 2 | 2·5 | $12 \cdot 10^{-7}$ | |
| 50 | 2 | 4·0 | $16 \cdot 10^{-7}$ | |
| 50 | 1·5 | 2·5 | $22 \cdot 10^{-7}$ | |
| 30 | 2·0 | 2·5 | $12 \cdot 10^{-7}$ | |
| 35 | 3 | 1 | $4 \cdot 10^{-7}$ | |
| Versuche bei 22° C. | | | | |
| 30 | 8 | 4 | $12 \cdot 10^{-7}$ | $8 \cdot 10^{-7}$ |
| 30 | 9 | 4 | $8 \cdot 10^{-7}$ | $10 \cdot 10^{-7}$ |
| 30 | 9 | 4·0 | $8 \cdot 10^{-7}$ | $10 \cdot 10^{-7}$ |
| 50 | 5·5 | 5·5 | $16 \cdot 10^{-7}$ | $12 \cdot 10^{-7}$ |

der Benzophenongrenze zur Glaskante nachgewiesen und damit die letzten möglichen Bedenken gegen die Zulässigkeit der Anwendung der thermodynamischen Beziehungen, die zunächst nur für flüssige Oberflächen realisierbar sind, beseitigt. Eine annähernde Berechnung der Diffusionsgeschwindigkeit oder des Reibungswiderstandes der adsorbierten Molekeln erfordert neben den durch die Anordnung gegebenen Daten noch die Kenntnis des zweidimensionalen Druckgefälles.

Wir nehmen an, dass unmittelbar an der Berührungslinie des Glases mit Quecksilber die Glasplatte benzophenonfrei sei und der Druck daher 0 ist. An der Benzophenongrenze nehmen wir die Flächendichte an, die bei der betreffenden Temperatur im Gleichgewicht mit festem Benzophenon herrscht. Wird diese gemessen, dann erlaubt die Anwendung der Zustandsgleichung $\pi(\Omega - \beta) = RT$ eine für den vorliegenden Zweck völlig hinreichend genaue Berechnung des zweidimensionalen Druckes $\pi$.

Die Gleichgewichtsdichte wurde durch folgenden Adsorptionsversuch ermittelt. Das Gefäss $B$ (siehe Fig. 2), in dem sich das Benzophenon befand, wurde durch eine Quecksilberdampfpumpe evakuiert und bei *4* abgeschmolzen.

Darauf wurde das Gefäss $B$ bei $H$ an die übrige Apparatur angeschmolzen und diese ebenfalls evakuiert, wobei das Gefäss $A$, das mit 26 Glasröhrchen von 20 cm Länge und einem mittleren Durchmesser von 3·5 mm eine Gesamtglasoberfläche von ungefähr 1000 cm² bildete, stark erhitzt und das Gefäss $K$ mit flüssiger Luft gekühlt wurde. Nach gründlicher Entgasung wurde bei *1* abgeschmolzen; mittels des in der Röhre $C$ befindlichen Glasstabes $G$ wurde durch Schütteln der dünnwandige Boden von $C$ durchstossen und so die Verbindung von $B$ mit der übrigen Apparatur hergestellt. Nach 12 Stunden wurde bei *2* abgeschmolzen, das Gefäss $A$ wurde erhitzt und gleichzeitig das die Kapillarspitze $S$ tragende Rohr in flüssige Luft getaucht. Schliesslich wurde bei *3* abgeschmolzen, das Rohr erwärmt und nur das äusserste Ende der Kapillarspitze $S$ mit flüssiger Luft gekühlt, um alles vorhandene Benzophenon in diesem äussersten Ende der Kapillarspitze zu sammeln. Die abgebrochene Spitze wurde auf der Mikrowage gewogen, dann alles Benzophenon aus ihr durch längeres Erhitzen auf 200° C in einem Ofen vertrieben, worauf ihr Gewicht wiederum ermittelt wurde. Die Differenz der beiden Wägungen gab die herausdestillierte Benzophenonmenge an, die einerseits von der auf der Glasoberfläche absorbierten Benzophenonmenge, andererseits von dem im Gefässraum $A$ befindlichen Benzophenondampf herrührte. Die letztere war aus dem bekannten Dampfdruck des Benzophenons bei der Versuchstemperatur und dem Volumen zu berechnen. Nach Anbringung dieser kaum merklichen Korrektur erhielt man bei zwei unter gleichen Bedingungen angestellten Versuchen bei 17° C eine Gewichtsabnahme von 17 und 21 Teilstrichen auf der Mikrowage. Als Mittelwert für die auf 1000 cm² Glasoberfläche adsorbierte Benzophenonmenge ergibt sich hiernach $7{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$ g.

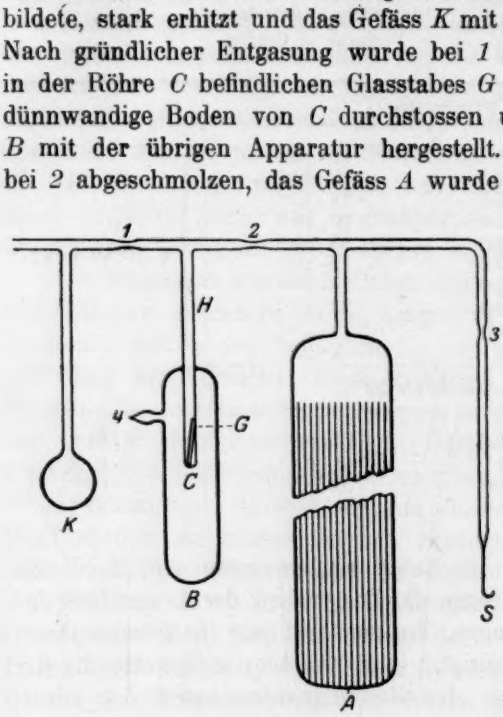

Fig. 2.

Volmer und Mahnert erhielten bei 18° C für die auf 1000 cm² Quecksilberoberfläche absorbierte Benzophenonmenge $4{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$ g, d. h. die auf der Quecksilberoberfläche pro Quadratzentimeter adsorbierte Benzophenonmenge ist siebenmal so gross wie die auf der Glasoberfläche adsorbierte.

Für die Rechnung kann man den Versuch in folgender Weise idealisiert denken (Fig. 3). $ABCD$ ist 1 cm² der auf der Glasoberfläche befindlichen Adsorptionsschicht; der schraffierte Teil stellt die feste Benzophenonschicht, und $CD$ die Glaskante dar. Längs $CD$ herrsche infolge der Wirkung des saugenden Quecksilbertropfens die Flächendichte Null, bei $AB$ die Sättigungsdichte der Adsorptionsschicht. Schneidet man aus dieser Adsorptionsschicht einen Streifen $dx$ heraus, so liegt an diesem Streifen die zweidimensionale Druckdifferenz $d\pi$, welche die auf die in dem Streifen befindlichen Moleküle wirkende resultierende Kraft darstellt. $\eta$ sei die molare Flächendichte in dem Streifen; die Kraft pro Mol ist demnach $\frac{d\pi}{dx \cdot \eta}$ und erteilt ihm Geschwindigkeit

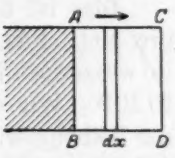

Fig. 3.

$$v = \frac{d\pi}{dx} \cdot \frac{1}{K \cdot \eta},$$

wo $K$ der Reibungswiderstand pro Mol ist. Die aus der Querschnittlinie 1 cm/sec heraustretende Menge adsorbierter Substanz in Grammol ergibt sich hiernach zu $v\eta = \frac{d\pi}{dx} \cdot \frac{1}{K}$. Da beim stationären Fluss durch jeden Querschnitt dieselbe Stoffmenge wandert, ist $v \cdot \eta$ überall gleich. Daher ist auch $\frac{d\pi}{dx}$ konstant unter der berechtigten Annahme, dass der Reibungswiderstand unabhängig von der Dichte ist.

Statt $\frac{d\pi}{dx}$ kann also treten $\frac{\pi}{x}$. Und wir erhalten unter Berücksichtigung, dass $G$ durch die pro Sekunde stattfindende Gewichtsabnahme pro $L$ Zentimeter Breite gemessen wird.

$$G = \frac{\pi}{x} \cdot \frac{L}{K}.$$

$\pi$ ist bei 18° C nach den Versuchen von Volmer und Mahnert zu 54 Dyn/cm für eine Adsorptionsschicht von Benzophenon auf Quecksilberoberfläche gefunden worden. Unter Benutzung der Zustandsgleichung[1]) und der Annahme, dass die Flächenbedarfskonstante des

[1]) M. Volmer, Zeitschr. f. physik. Chemie **115**, 253 (1925).

Benzophenons auf Glas dieselbe ist wie auf Quecksilber, errechnet sich unter Berücksichtigung unseres Adsorptionsversuches, bei dem die pro Quadratzentimeter adsorbierte Benzophenonmenge $= 1/7$ der auf 1 cm² adsorbierten Quecksilberoberfläche gefunden wurde, $\pi = 0{\cdot}8$ Dyn/cm.

Bei Zugrundelegung des für 17° angegebenen Mittelwertes ergibt sich dann für $K$

$$K = \frac{0{\cdot}8 \cdot 35 \cdot 10^{-3}}{3 \cdot 10^{-3} \cdot 4 \cdot 10^{-7}}\ 182 \cdot 3600 = 1{\cdot}5 \cdot 10^{13}\ \text{Dynen}.$$

Dies ist der Reibungswiderstand des adsorbierten Benzophenons pro Mol. Für Diffusion gelöster Stoffe von ähnlicher Molekulargrösse in wässerigen Lösungen ist nach Nernst[1]) die Reibungskonstante etwa $3 \cdot 10^{15}$. Wir erhalten demnach das sehr interessante Resultat, dass der Reibungswiderstand in der Adsorptionsschicht auf Glas der Grössenordnung nach 100mal kleiner ist als der Reibungswiderstand pro Mol in wässerigen Lösungen.

Die mitgeteilten Versuche dürften keine Fehlerquelle enthalten, die die Grössenordnung des Resultats beeinflussen kann, trotzdem möchten wir es zunächst nur als vorläufiges betrachten. Versuche mit grösserer Genauigkeit sind im Institut im Gange; über diese und Versuche über Diffusion von adsorbierten Molekülen über Kristalloberflächen, die qualitativ denselben Effekt schon ergeben haben, soll demnächst berichtet werden.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 616 (1888).

Berlin, Institut für physik. Chemie und Elektrochemie der Techn. Hochschule.

# Zur Theorie der Molekulargewichtsbestimmung in Lösungsmittelgemischen.

Von

**Carl Wagner.**

(Aus dem Laboratorium für angewandte Chemie an der Universität München.)

(Eingegangen am 21. 11. 25.)

Kürzlich haben C. Drucker und H. Weissbach[1]) auf Zusammenhänge zwischen der Siedepunktsänderung eines binären Lösungsmittelgemisches durch einen in geringer Menge zugesetzten dritten Stoff und dessen Löslichkeit hingewiesen. Für diesen Zusammenhang lässt sich folgende thermodynamische Ableitung geben.

Von G. N. Lewis[2]) ist die Duhem-Margulessche Beziehung für Systeme von einer beliebigen Anzahl von Komponenten erweitert worden:

$$\sum_i \left( N_i \cdot \frac{dp_i}{p_i} \right)_{T,P} = 0. \tag{1}$$

Darin bedeutet $N_i$ die Anzahl der Mole der $i$-ten Komponente in der Mischung, $p_i$ den zugehörigen Partialdruck. Temperatur $T$ und äusserer Druck $P$ sollen konstant bleiben. Vorausgesetzt ist die Gültigkeit der Gasgrenzgesetze für den Dampf. Für ein ternäres System gelten somit die Differentialgleichungen:

$$N_1 \cdot \frac{\partial \ln p_1}{\partial N_1} + N_2 \cdot \frac{\partial \ln p_2}{\partial N_1} + N_3 \cdot \frac{\partial \ln p_3}{\partial N_1} = 0 \tag{2a}$$

$$N_1 \cdot \frac{\partial \ln p_1}{\partial N_2} + N_2 \cdot \frac{\partial \ln p_2}{\partial N_2} + N_3 \cdot \frac{\partial \ln p_3}{\partial N_2} = 0 \tag{2b}$$

$$N_1 \cdot \frac{\partial \ln p_1}{\partial N_3} + N_2 \cdot \frac{\partial \ln p_2}{\partial N_3} + N_3 \cdot \frac{\partial \ln p_3}{\partial N_3} = 0. \tag{2c}$$

Im folgenden werden nun Systeme betrachtet, in denen die eine Komponente gegenüber den beiden anderen stark zurücktritt, d. h. $N_3 \ll N_1$ sowie $N_3 \ll N_2$. Zur Angabe der Konzentrationen sei gesetzt:

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **117**, 209 (1925).

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 569 (1906).

$$x = \frac{N_1}{N_1 + N_2}; \quad (1-x) = \frac{N_2}{N_1 + N_2}; \quad c = \frac{N_3}{N_1 + N_2}.$$

Es sei vorläufig angenommen, dass der Partialdruck $p_3$ proportional der Konzentration $c$ des gelösten Stoffes sei:

$$p_3 = \varkappa \cdot c. \tag{3}$$

Dies bedeutet im allgemeinen, dass der gelöste Stoff in Dampfform und in der Lösung gleiche Molekulargrösse hat. Der Proportionalitätsfaktor $\varkappa$ ist umgekehrt proportional der Löslichkeit des Dampfes in dem Lösungsmittelgemisch, bzw. der Löslichkeit des festen Stoffes, sofern nicht der Gültigkeitsbereich der Formel (3) überschritten wird.

Gleichung (2c) kann folgendermassen umgeformt werden:

$$x \cdot \frac{\partial \ln p_1}{\partial c} + (1-x) \cdot \frac{\partial \ln p_2}{\partial c} + 1 = 0. \tag{4}$$

Diese Gleichung deckt sich mit der von W. Nernst[1]) in seiner Arbeit „Osmotischer Druck in Gemischen zweier Lösungsmittel" abgeleiteten Gleichung (II). Andererseits ergibt sich aus Gleichung (2a) bzw. (2b):

$$x \cdot \frac{\partial \ln p_1}{\partial x} + (1-x) \cdot \frac{\partial \ln p_2}{\partial x} + c \cdot \frac{\partial \ln \varkappa}{\partial x} = 0. \tag{5}$$

Nun differenziere man (4) nach $x$ und (5) nach $c$ und subtrahiere die beiden dadurch entstandenen Gleichungen voneinander. Man erhält:

$$\frac{\partial \ln p_1}{\partial c} - \frac{\partial \ln p_2}{\partial c} = \frac{\partial \ln \varkappa}{\partial x}. \tag{6}$$

Durch Kombination von (4) und (6) folgt:

$$\frac{\partial \ln p_1}{\partial c} = -1 + (1-x) \cdot \frac{\partial \ln \varkappa}{\partial x} \tag{7a}$$

$$\frac{\partial \ln p_2}{\partial c} = -1 - x \cdot \frac{\partial \ln \varkappa}{\partial x} \tag{7b}$$

und weiter durch Integration:

$$p_1 = p_{10} \cdot e^{-c \cdot \left[1 - (1-x) \cdot \frac{\partial \ln \varkappa}{\partial x}\right]} \tag{8a}$$

$$p_2 = p_{20} \cdot e^{-c \cdot \left[1 + x \cdot \frac{\partial \ln \varkappa}{\partial x}\right]} \tag{8b}$$

($p_{10}$ und $p_{20}$ sind die Partialdrucke über dem zusatzfreien Lösungsmittelgemisch).

Wie schon erwähnt, ist $\varkappa$ umgekehrt proportional der Löslichkeit des gelösten Stoffes. Ist diese unabhängig von der Zusammensetzung

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **11**, 1 (1893).

des Lösungsmittelgemisches, so ist die relative Dampfdruckerniedrigung $\frac{p_{10}-p_1}{p_{10}}$ bzw. $\frac{p_{20}-p_2}{p_{20}}$ einfach gleich der Konzentration des gelösten Stoffes (ausgedrückt als Molenbruch) wie bei reinen Lösungsmitteln. Noch besonders sei bemerkt, dass in diesem Falle die prozentuale Zusammensetzung des Dampfes über dem Lösungsmittelgemisch durch Zusatz des dritten Stoffes nicht verändert wird.

Nachdem die Formeln für die Dampfdruckänderungen abgeleitet sind, lässt sich die entsprechende Siedepunktsänderung $\Delta T$ leicht berechnen. Im folgenden sei angenommen, dass der gelöste Stoff praktisch nicht flüchtig ist. Die Summe der Partialdrucke des reinen Lösungsmittelgemisches muss dann gleich sein der entsprechenden Summe nach Zusatz des gelösten Stoffes bei der veränderten Siedetemperatur:

$$p_{10}+p_{20}=p_1+p_2+\Delta T\cdot\frac{\partial p_1}{\partial T}+\Delta T\cdot\frac{\partial p_2}{\partial T}\,. \tag{9}$$

Für $\Delta T$ ergibt sich:

$$\Delta T=\frac{\nu\cdot\frac{p_{10}-p_1}{p_1}+(1-\nu)\cdot\frac{p_{20}-p_2}{p_2}}{\nu\cdot\frac{\partial\ln p_1}{\partial T}+(1-\nu)\cdot\frac{\partial\ln p_2}{\partial T}}\,. \tag{10}$$

In dieser Formel bedeutet $\nu=\frac{p_1}{p_1+p_2}$ den Molenbruch der ersten Komponente in Dampfform. Da es sich nur um kleine Dampfdruckänderungen handelt (weil $c\ll 1$), kann man unter Benutzung der Gleichungen (8a) und (8b) setzen:

$$\frac{p_{10}-p_1}{p_1}=c\cdot\left[1-(1-x)\cdot\frac{\partial\ln\varkappa}{\partial x}\right]\quad\text{bzw.}\quad\frac{p_{20}-p_2}{p_2}=c\cdot\left[1+x\cdot\frac{\partial\ln\varkappa}{\partial x}\right]$$

$$\Delta T=c\cdot\frac{1+(x-\nu)\cdot\frac{\partial\ln\varkappa}{\partial x}}{\nu\cdot\frac{\partial\ln p_1}{\partial T}+(1-\nu)\cdot\frac{\partial\ln p_2}{\partial T}}\,. \tag{11}$$

Vernachlässigt man die Mischungswärme der beiden Komponenten neben der Verdampfungswärme, so kann man für $\frac{\partial\ln p_1}{\partial T}$ und $\frac{\partial\ln p_2}{\partial T}$ die für die reinen Stoffe geltenden Werte setzen[1]), die sich in bekannter Weise aus den molaren Verdampfungswärmen ($\lambda_1$ und $\lambda_2$) ergeben:

[1]) W. Nernst, loc. cit.

$$\Delta T = c \cdot \frac{1 + (x - \nu) \cdot \frac{\partial \ln \varkappa}{\partial x}}{\nu \cdot \frac{\lambda_1}{RT^2} + (1 - \nu) \cdot \frac{\lambda_2}{RT^2}} \cdot \tag{12}$$

Die Formeln (11) und (12) zeigen, dass im allgemeinen die Siedepunktserhöhung in gemischten Lösungsmitteln durch die Anzahl der in Lösung befindlichen Moleküle allein nicht festgelegt ist, sondern dass ein spezifischer Einfluss vorhanden ist, der sich in dem zweiten Glied des Zählers $(x - \nu) \cdot \frac{\partial \ln \varkappa}{\partial x}$ ausdrückt. Dieses Produkt kann verschwinden, indem einer der beiden Faktoren gleich Null wird. Folgende zwei Spezialfälle sind möglich:

1. $\frac{\partial \ln \varkappa}{\partial x} = 0$, d. h. die Löslichkeit des zugesetzten Stoffes ist von der Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches unabhängig. Dann sind, wie schon oben erwähnt, die relativen Dampfdruckerniedrigungen gleich den Konzentrationen des gelösten Stoffes, und die relative Konzentration der beiden Lösungsmittelkomponenten im Dampf wird durch den Zusatz des dritten Stoffes nicht geändert. Ein ähnlicher Spezialfall wurde bereits von W. Nernst[1]) behandelt. W. Nernst setzt voraus, dass bei der Siedetemperatur der Lösung der Dampf gleiche prozentuale Zusammensetzung habe wie der Dampf des Lösungsmittelgemisches ohne Zusatz bei dem (im allgemeinen niedrigeren) Siedepunkt. Diese Annahme deckt sich aber nur dann mit dem hier betrachteten Spezialfall, wenn $\frac{\partial \ln p_1}{\partial T} = \frac{\partial \ln p_2}{\partial T}$, d. h. wenn $\lambda_1 = \lambda_2$ ist, da sich sonst die relative Zusammensetzung des Dampfes des Lösungsmittelgemisches mit der Temperatur ändert. Für $\frac{\partial \ln p_1}{\partial T} = \frac{\partial \ln p_2}{\partial T}$ und $\frac{\partial \ln \varkappa}{\partial x} = 0$ besagt Gleichung (11) bzw. (12) dasselbe wie die von W. Nernst abgeleiteten Formeln.

2. $(x - \nu) = 0$, d. h. die Zusammensetzungen von Flüssigkeit und Dampf stimmen überein. Dies ist der Fall, wenn ein Maximum oder Minimum des Totaldampfdrucks des Lösungsmittelgemisches bei der benutzten Konzentration $x$ vorliegt. Hierfür hat schon früher G. N. Lewis[2]) gezeigt, dass die Siedepunktserhöhung stets unspezifisch proportional der Anzahl der gelösten Moleküle ist.

---

[1]) Loc. cit.

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 766 (1906).

Die für die Siedepunktserhöhung entwickelten Formeln stehen qualitativ im Einklang mit den Messungsergebnissen von C. Drucker und H. Weissbach[1]) an Methylalkohol-Schwefelkohlenstoff-Gemischen. Bei der Methylalkoholkonzentration $x = 0{\cdot}368$ ist $(x - \nu)$ klein, so dass die gefundenen Siedepunktserhöhungen sich näherungsweise aus Formel (12) unter Vernachlässigung des zweiten Gliedes des Zählers berechnen lassen. Bei grösseren Methylalkoholkonzentrationen ist jedoch $(x - \nu)$ erheblich positiv. Nimmt man an, dass kein Maximum oder Minimum der Löslichkeit existiert, so ist $\frac{\partial \ln \varkappa}{\partial x}$ positiv, wenn die Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff grösser ist, dagegen negativ, wenn die Löslichkeit in Methylalkohol grösser ist. Dementsprechend sind für Diphenylamin, Naphthalin und Azobenzol die Siedepunktserhöhungen abnorm gross, für Natriumjodid und Harnstoff abnorm niedrig, zum Teil sogar negativ.

Ist die Beziehung (3) nicht erfüllt, so kann die allgemeinere Beziehung

$$p_3 = \varkappa \cdot c^q \tag{3'}$$

erfüllt sein. Für $p_1$ und $p_2$ erhält man die Gleichungen:

$$p_1 = p_{10} \cdot e^{-c \cdot \left[q - (1-x) \cdot \frac{\partial \ln \varkappa}{\partial x}\right]} \tag{8a'}$$

$$p_2 = p_{20} \cdot e^{-c \cdot \left[q + x \cdot \frac{\partial \ln \varkappa}{\partial x}\right]}. \tag{8b'}$$

In den Formeln (11) und (12) für die Siedepunktsänderung ist für das erste Glied des Zählers $q$ statt 1 zu setzen.

Der Exponent $q$ in Gleichung (3') ist der Quotient zweier ganzer Zahlen, der das Verhältnis der Molekulargrösse im dampfförmigen Zustand zu derjenigen in der Lösung angibt (Verteilungssatz). Dies gilt jedoch nur dann, wenn das Molekül des gelösten Stoffes oder seine Dissoziationsprodukte nicht schon an und für sich im Lösungsmittel in vergleichbarer Menge vorhanden sind. Z. B. ist bei Verwendung von konzentrierter Salzsäure als Lösungsmittel der Partialdruck eines in geringer Menge gelösten Chlorids proportional der ersten Potenz seiner Konzentration, auch wenn es teilweise oder sogar praktisch vollständig dissoziiert ist. Würde man aus der Siedepunktserhöhung von Kaliumchlorid oder Bariumchlorid in Salzsäure von konstantem Siedepunkt (vgl. oben Spezialfall 2) das Molekulargewicht berechnen, so würde sich dies einfach gleich dem Formelgewicht von $KCl$ bzw.

[1]) Loc. cit.

$BaCl_2$ ergeben, d. h. der van 't Hoffsche Faktor $i$ wäre $= 1$. Daraus kann keinesfalls der Schluss gezogen werden, dass das betreffende Chlorid in dieser Lösung praktisch nicht dissoziiert sei.

Analog liegen die Verhältnisse bei kryoskopischen Untersuchungen. In geschmolzenen Salzen bzw. geschmolzenen kristallwasserhaltigen Salzen, die an und für sich schon weitgehend dissoziiert sind, findet man, dass nur die nicht mit dem Lösungsmittel gemeinsamen Ionen osmotisch wirksam sind. Schon mehrfach ist darauf hingewiesen worden, dass sich im allgemeinen daraus keine Schlüsse auf den Dissoziationszustand ziehen lassen[1]).

Anmerkung bei der Korrektur: Die abgeleiteten Gleichungen werden weiterhin qualitativ bestätigt durch kürzlich veröffentlichte Untersuchungen von B. H. Carroll, G. K. Rollefson und J. H. Mathews[2]) über Dampfzusammensetzung und Siedepunktserhöhung von Lösungen in Gemischen verschiedener Lösungsmittel.

---

[1]) Vgl. insbesondere H. M. Goodwin und H. T. Kalmus, Phys. Rev. **28**, 1 (1909); O. Sackur, Ber. d. D. Chem. Ges. **43**, 381 (1910); Zeitschr. f. Elektrochemie **16**, 649 (1910); Zeitschr. f. physik. Chemie **78**, 550 (1912); **80**, 254, 380 (1912); **83**, 297 (1913); W. C. Bray, Zeitschr. f. physik. Chemie **80**, 251, 378 (1912).

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 1785, 1791 (1925).

# Beiträge zur elektrischen Eigenleitfähigkeit von dielektrischen individuellen Verbindungen und metalloiden Elementen. I.

Von

**Mark Rabinowitsch.**

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 8. 10. 25.)

## Einleitung.

Die von verschiedener Seite im Laufe des letzten Dezenniums vorgeschlagenen neuen Vorstellungen und Theorien über den Vorgang der elektrolytischen Dissoziation in Lösungen, sind letzten Endes auf der Suche nach einer Darstellungsweise, die es erlauben würde, die Erscheinungen der elektrolytischen Dissoziation auf einem grösseren Bereich von Versuchsverhältnissen (wie z. B. Konzentration, Lösungsmittel) zu umfassen. Damit soll unter die klassische Theorie von Arrhenius neues Fundament gebracht werden.

Diese Theorien[1]) lassen sich in zwei Gruppen einordnen. Die eine Gruppe baut auf thermodynamischen Grundlagen auf. In die klassischen Beziehungen werden Korrektionen eingeführt unter der Voraussetzung voller Dissoziation und Gültigkeit der älteren Ableitungen nur für den speziellen Fall verdünnter Lösungen und schwacher Elektrolyte. Die Korrektionen bezeichnen eine Umzählung der Werte auf einen idealen Fall, bei dem die Faktoren, welche die Abweichungen bedingen, wegbleiben.

Diese Theorien behandeln die Frage formell (Bjerrum, Lewis u. a).

Die zweite Gruppe gründet ihre Ableitungen auf neuen Vorstellungen. Es wird volle Dissoziation der Elektrolyte (wenigstens der starken) angenommen und dem bekannten Tatsachenmaterial über den, beispielsweise, Verlauf des Dissoziationsgrades, bzw. der molaren und äquivalenten Leitfähigkeit, der Massenwirkungskonstante in Abhängigkeit von der Konzentration dadurch recht gegeben, dass die elektrischen Ladungen der Ionen berücksichtigt und in Betrachtung gezogen werden.

[1]) Siehe z. B. L. Ebert, Jahrb. der Radioaktivität und Elektronik **18**, 138 (1921).

Diese Gruppe behandelt die Frage physikalisch. (R. Lorenz, J. Gosch, Debye u. a.)

Wenn wir noch heute aus dem grossen Material, das uns diese Theorien bieten, noch nicht imstande sind, eine einheitliche, die Tatsachen durchaus befriedigende Theorie zu synthesieren, so ist es doch zweifellos, dass sie uns an das Endziel schon nahe gebracht haben und dass wir es ihnen verdankend jetzt vermögen, eine Reihe von Experimentalgebieten zu behandeln, für die sie uns wertvolle Arbeitshypothesen bringen (z. B. die Neutralsalzwirkung).

Alleinstehend ist die Theorie von A. Hantzsch. A. Hantzsch[1]) überlässt der Theorie der elektrolytischen Dissoziation nur das Gebiet der elektrochemischen Probleme (Leitfähigkeit, EMK) und will durch äusserst sinnreiche Experimente gezeigt haben, dass die Reaktionen von Elektrolyten weder mit Hilfe der klassischen noch mit Hilfe der modernen Theorien gedeutet werden können. Die chemischen Eigenschaften von Stoffen in Lösung, die gewöhnlich als Eigenschaften der Ionen behandelt werden, sucht Hantzsch im Molekül selbst, als abhängig von seinem Bau. Indem er so verfährt, gelangt er zu einer chemischen Theorie der elektrolytischen Dissoziation.

Eine Reihe von Forschern ist bestrebt, den Mechanismus der elektrolytischen Ionenspaltung aufzuklären. So behandelt Fredenhagen[2]) die Ionendissoziation als einen speziellen Fall der thermischen Dissoziation. W. Plotnikow[3]) betrachtet den Dissoziationsvorgang als Folge einer Resonanzwirkung zwischen den Eigenschwingungen der Moleküle des Lösungsmittels und der Ionen des gelösten Stoffes. F. Krüger[4]) meint die Dissoziation durch die Strahlungsdichte des Lösungsmittels bedingt, wobei er die Moleküle des Lösungsmittels als schwingende Resonatoren betrachtet, die durch Induktion oder Strahlungsresonanz die Ionen im gelösten Molekül zu starken Eigenschwingungen zwingt. Kossel[5]) versucht auf Grund seiner Ideen über den Molekularbau heteropolarer Verbindungen die Grössenordnung der thermischen Energie zu errechnen, welche eine Dissoziation hervorbringen kann. Die Anschauungen von Kossel über die Ladungsdichte, ähnlich wie die Anschauungen von K. Fajans[6]) über die Deformation von Elektronen-

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **29**, 221 (1923).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **98**, 38 (1921); Ann. d. Physik **17**, 285 u. 332 (1905).

[3]) Iswestia des Polyt. Kiew 1908, S. 113; auch Zeitschr. f. physik. Chemie **116**, 117 (1925).

[4]) Zeitschr. f. Elektrochemie **17**, 453 (1911).

[5]) Ann. d. Physik. **49**, 229 (1916).

[6]) Naturwissenschaften **11**, 65 (1923).

hüllen geben auch Hinweis dafür, wie es vielleicht möglich wäre, den individuellen Eigenschaften von verschiedenen Elektrolyten, die einem Typ zugehören (binäre, ternäre Elektrolyte) Rechnung zu tragen und dabei den allmählichen Übergang vom heteropolaren zum homöopolaren Molekülbau bildlich zu verfolgen.

Die jetzt vorliegenden Theorien und Ansichten genügen noch nicht, um eindeutig den Mechanismus der elektrolytischen Dissoziation zu behandeln und somit der Theorie der elektrolytischen Dissoziation endgültig dienlich zu werden. Es bedarf unseres Erachtens noch weiterer Erforschung des Gebietes mit besonderer Berücksichtigung der elektrochemischen Eigenschaften individueller Verbindungen und zwar in der Hauptsache derjenigen unter ihnen, die als Nichtleiter die Hauptmenge von Lösungsmitteln bilden oder als abnorme Elektrolyte auftreten, d. h. solcher Verbindungen, deren Molekülbau nicht ohne weiteres auf Möglichkeit von Ionisation hinweist.

Damit gelangen wir an eine Fragestellung, die schon vor mehr als 20 Jahren P. Walden, als er damals Neuland betrat, geübt hat[1]). In einer zahlreichen Reihe von Abhandlungen über „Organische Lösungs- und Ionisierungsmittel" ist von ihm ein grosses Zahlenmaterial gegeben, das zu bekannten, später vielseits theoretisch belegten Gesetzmässigkeiten gebracht hat.

Es schien uns von Interesse, weitere Messungen der Eigenleitfähigkeit individueller Verbindungen vorzunehmen. In den folgenden Mitteilungen sollen die Ergebnisse angeführt werden.

Dabei zogen wir noch den jetzigen Sachverhalt über die Elektrizitätsleitung in Kristallen mit in Rücksicht. Wenn wir in Elektrolytschmelzen den Ionenzustand oft durch Solvation mit den nichtdissoziierten Molekülen verursacht meinen, so haben wir im Kristall den Ionenzustand allein durch den Molekül- bzw. Kristallbau bedingt zu betrachten. Dass elektrolytische Leitfähigkeit in Kristallen möglich ist, muss jetzt als endgültig bewiesen angesehen werden. Systematische Leitfähigkeitsmessungen haben auch gezeigt, dass man an Abstufungen gelangt, die die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Stoffe gut abspiegeln[3]).

Wir führten deshalb, insofern es nur möglich war, die Messungen auch unterhalb der Schmelzpunkte, an den festen Kristalliten durch.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 103 (1903).

[2]) Gudden, Sammlung „Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften", Bd. III.

[3]) Z. B. S. Jakubsohn und M. Rabinowitsch, Zeitschr. f. physik. Chemie **116**, 359 (1925).

Besonders interessierte uns der Sprung der Leitfähigkeitswerte am Schmelzpunkt, der Auflockerungsgrad, der nach v. Hevesy als Kennzeichen für die Art der Leitfähigkeit dienlich sein kann.

## Eine Reihe von Chlorderivaten.

1. Die Messmethode. Wir waren bestrebt, an eine Messvorrichtung zu gelangen, die uns noch möglich kleine Werte zu messen gestatten wird. Wir konnten uns deshalb mit der Kohlrauschschen Methode nicht begnügen. In Fig. 1 ist das Schema unserer Messanordnung

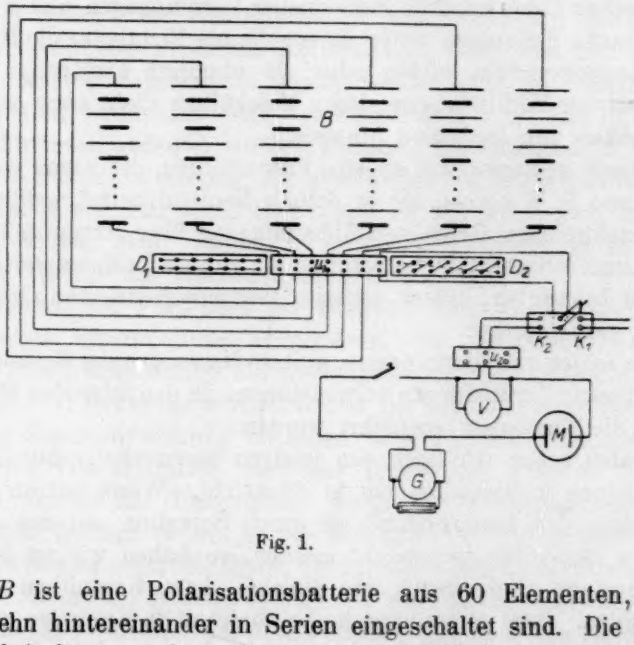


Fig. 1.

gegeben. $B$ ist eine Polarisationsbatterie aus 60 Elementen, von denen je zehn hintereinander in Serien eingeschaltet sind. Die sechs Serien sind isoliert zu dem Umschalter $U$ geführt, der es erlaubt, je nachdem er mit dem Deckel $D_1$ oder $D_2$ zugedeckt wird, die Serien parallel oder hintereinander in den Stromkreis einzuschliessen. Die Klemmen $K_1$ bzw. $K_2$ ermöglichen, je nach Bedarf, die Batterie zwecks Ladung ($K_1$) mit der Stromquelle, einer stationären Akkumulatorenbatterie von bis zu 30 Volt, zu verbinden (Serien parallel geschaltet) oder mit dem Messkreis ($K_3$) zu verbinden. Im letzten Fall speist ein Strom von im Durchschnitt 125 Volt das Messgefäss $M$ und Spiegelgalvanometer $G$ mit Vorschaltwiderstand. Der Umschalter $U_2$ erlaubt nach Wunsch die Richtung des Messstromes umzukehren. Mit Hilfe

des Vorschaltwiderstandes konnte das Galvanometer Ströme von der Grössenordnung $10^{-5}$ bis $10^{-9}$ Amp. angeben. Die Gefässe waren vom selben Typus, wie sie für Leitfähigkeitsmessungen von Lösungen gebraucht werden, mit gutschliessendem Pfropfen und möglichst grossen und nahe aneinander liegenden Elektroden. Die Gefässkonstanten betrugen 0·0300 bis 0·0500 im Durchschnitt.

Die spezifische Leitfähigkeit ergab sich aus der am geprüften Voltmeter $V$ abgelesenen Spannung $E$, der Gefässkonstante $K$ und der Stromstärke $i$ zu $\varkappa = \frac{K \cdot i}{E}$.

So konnten noch Leitfähigkeitswerte von der Grössenordnung $10^{-12}$ bequem gemessen werden.

Hierbei wurden der Eigenwiderstand des Galvanometers und des Vorschaltwiderstandes (von 3 bis 3000 Ohm) und die eventuelle elektrolytische Polarisationsspannung vernachlässigt.

Der durchschnittliche Versuchsfehler errechnet sich im Maximum zu 5%.

Die Temperatur wurde mit Hilfe eines Thermostaten bzw. Kryostaten, je nach der Messtemperatur von 0·1° bis 0·3° C konstant gehalten.

2. Reinigung der Präparate. Für die erste Serie von Objekten wählten wir die Essigsäure, die drei Chloressigsäuren, die diesbezüglichen Äthylester und das Methylenchlorid (für die benachbarten Chlorderivate des Methans $CCl_4$ und $CHCl_3$ liegen Werte vor). Die Säuren wurden vermittelst wiederholter fraktionierter Destillation gereinigt.

Da es aber bei diesen äusserst hygroskopischen Säuren auch auf vollkommene Trockenheit ankam, übten wir ein Verfahren, das mit gutem Erfolg im hiesigen Laboratorium von B. Bruns angewandt wurde. Die Säuren wurden in einem geschlossenen Gefäss vor der Destillation bis zu zwanzig Minuten mit Phosphorsäureanhydrid geschüttelt, dann rasch durch einen Trichter mit Glaswolle und Phosphorsäureanhydrid in den Fraktionierkolben hineinfiltriert. Aus diesem wurden sie abdestilliert, wobei die mittlere, bei konstanter Temperatur ablaufende Fraktion zuerst in ein Messgefäss, dann in einen zweiten trockenen Fraktionierkolben aufgefangen wurde. Die Gefässe wurden sämtlich nicht weniger als 24 Stunden über $P_2O_5$ vorgetrocknet. Das Ansetzen an den Destillationsapparat dauerte nur wenige Sekunden. Das Fraktionieren wurde wiederholt, bis sich übereinstimmende Leitfähigkeitswerte einstellten.

Es lag Bedenken vor, dass das $P_2O_5$ seine Verunreinigung der Säuren durch Säureanhydridbildung bedingen wird. Aber Versuche von B. Bruns, die von uns wiederholt bestätigt wurden, zeigten, dass die Siedetemperatur im Bereich von 0·1° C auch nach längerem Behandeln mit $P_2O_5$ dieselbe blieb. B. Bruns hat an der Essigsäure zeigen können, dass sie auch nach 24-stündigem Stehen über $P_2O_5$ vollkommene Konstanz der Siedetemperatur ergab. Die Ester wurden ähnlich wie die Säuren gereinigt, als Trockenmittel kam hier wasserfreies $CuSO_4$ in Anwendung. Das $CH_2Cl_2$ wurde ebenso wie die Säuren vorbehandelt.

Um den Gang der Leitfähigkeitsänderung an wiederholt fraktionierten Präparaten zu übersehen, führen wir zwei Beispiele an.

| | $CH_2ClCOOH$ $\varkappa_{81} \cdot 10^7$ | $CH_2ClCOOC_2H_5$ $\varkappa_{25} \cdot 10^7$ |
|---|---|---|
| Nach 1. frakt. Dest. | 24·7 | 2·58 |
| „ 2. „ „ | 18·3 | 1·81 |
| „ 3. „ „ | 16·7 | 1·57 |
| „ 4. „ „ | 16·2 | 1·58 |
| „ 5. „ „ | 16·1 | 1·55 |

3. Im folgenden sind die Messergebnisse zusammengestellt. Der Wert für den Trichlorsäureäthylester ist nicht sicher genug, weil es uns wegen Mangel an Präparat nicht gelang, eine genügend reine Probe zu erhalten. $t$ bedeutet jeweils die Temperatur, $\varkappa$ die spezifische Leitfähigkeit, $\alpha$ den Auflockerungsgrad.

$CH_3COOH$ (Schmelzp. = 17° C).

| $t$ | $\varkappa \cdot 10^9$ | |
|---|---|---|
| 0·0 | 1·7 | fest |
| 0·0 | 5·0 | flüssig |
| 25·0 | 11·2 | flüssig |

$$\alpha_0 = \frac{1{\cdot}7}{5{\cdot}0} = 0{\cdot}34$$

$CHCl_2COOH$ (Schmelzp. = 10° C).

| $t$ | $\varkappa \cdot 10^8$ | |
|---|---|---|
| 0·0 | 0·36 | fest |
| 0·0 | 3·7 | flüssig |
| 25·0 | 7·0 | flüssig |

$$\alpha_0 = \frac{0{\cdot}36}{3{\cdot}7} = 0{\cdot}098$$

$CH_2ClCOOH$ (Schmelzp. = 63° C).

| $t$ | $\varkappa \cdot 10^8$ | |
|---|---|---|
| 0·0 | 0·02 | fest |
| 27·5 | 0·66 | |
| 45·0 | 4·0 | |
| 57·0 | 10·2 | |
| 61·0 | 12·9 | |
| 61·0 | 161 | flüssig |
| 67 | 192 | |
| 78 | 254 | |

$$\alpha_{61} = \frac{12{\cdot}9}{161} = 0{\cdot}08$$

$CCl_3COOH$ (Schmelzp. = 57° C).

| $t$ | $\varkappa \cdot 10^{10}$ | |
|---|---|---|
| 15·0 | 0·13 | fest |
| 36·0 | 0·77 | |
| 47·0 | 1·86 | |
| 51·0 | 2·20 | |
| 47·0 | 4·5 | flüssig |
| 53·0 | 6·3 | |
| 75·0 | 14·2 | |

$$\alpha_{47} = \frac{1{\cdot}86}{4{\cdot}5} = 0{\cdot}41$$

| $CH_2ClCOOC_2H_5$ | | $CHCl_2COOC_2H_5$ | | $CCl_3COOC_2H_5$ | | $CH_2Cl_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ | $\varkappa \cdot 10^7$ | $t$ | $\varkappa \cdot 10^7$ | $t$ | $\varkappa \cdot 10^7$ | $t$ | $\varkappa \cdot 10^{10}$ |
| 0·0 | 1·4 | 0·0 | 0·6 | 0·0 | 0·15? | 25·0 | 4·3 |
| 25·0 | 1·6 | 25·0 | 0·7 | 25·0 | 0·3? | | |

4. Eine Übersicht der Resultate zeigt folgende Reihenfolge der Leitfähigkeit für die Säuren:

$$CH_3COOH < CH_2ClCOOH > CHCl_2COOH > CCl_3COOH.$$

Die Auflockerungsgrade in der Nähe des Schmelzpunkts ergeben für die Essigsäure und die Trichloressigsäure grössere Werte, für $CH_3COOH$ $\alpha_0 = 0{\cdot}34$, für $CCl_3COOH$ $\alpha_{47} = 41$, während für die zwischenliegenden $CH_2ClCOOH$ und $CHCl_2COOH$ die bezüglichen Auflockerungsgrade kleiner ausfielen: 0·08 bzw. 0·098.

Eine Messung der Dielektrizitätskonstanten dieser Säurenreihe haben wir noch vor. Insofern die Verschiedenheit der Dielektrizitätskonstanten ($\varepsilon$) hier nur durch Einführung von $Cl$-Substituenten in das Radikal beeinflusst wird, wollen wir auf folgende Reihe hinweisen[1]):

| $CH_2Cl_2$ | $CHCl_3$ | $CCl_4$ |
|---|---|---|
| $\varkappa_{25} = 4{\cdot}3 \cdot 10^{-11}$ | $\frac{1}{\varkappa} = 4{\cdot}7 \cdot 10^9$ | $\frac{1}{\varkappa} = \infty$ |
| $\varepsilon_{20} = 8{\cdot}3$ | $\varepsilon_{20} = 4{\cdot}95$ | $\varepsilon_{20} = 2{\cdot}18.$ |

Die Leitfähigkeitswerte von $CH_2Cl_2$ und $CHCl_3$ liegen nahe aneinander, bei dem $CCl_4$ ist er als praktisch gleich Null angegeben. Die Dielektrizitätskonstanten nehmen deutlich ab in der Richtung von $CH_2Cl_2$ zu $CCl_4$.

[1]) Mit Ausnahme von $\varkappa$ für $CH_2Cl_2$ sind die Zahlen bei P. Walden, Elektrochemie nichtwässeriger Lösungen, Leipzig 1924, S. 23, entnommen.

Die Eigenleitfähigkeit der Äthylester der Säuren ist nur wenig verschieden, ihre Reihenfolge ist dieselbe.

Die Säuren in wässeriger Lösung ergeben eine umgekehrte Reihenfolge. Am besten leitet die $CCl_3COOH$, am schlechtesten die Essigsäure. Wir wollen die $\mu$- und $\alpha$-Werte für die Verdünnung $v = 32$ bei 25° C zusammenstellen[1]):

| | $CH_3COOH$ | $CH_2ClCOOH$ | $CHCl_2COOH$ | $CCl_3COOH$ |
|---|---|---|---|---|
| $\mu$ | 8·65 | 72·4 | 253·1 | 323·0 |
| 100 $\alpha$ | 2·38 | 19·94 | 70·2 | 90·1 |

Dagegen aber ergeben die Chloressigsäuren in absoluter Schwefelsäure als Lösungsmittel im Vergleich zu Wasser ein wieder umgekehrtes Resultat. A. Hantzsch[2]) hat gelegentlich seiner kryoskopischen Untersuchungen in absoluter Schwefelsäure gefunden, dass in ihr die $CCl_3COOH$ normales Molekulargewicht aufweist. $CHCl_2COOH$ ergibt im Durchschnitt für den Molekulargewichtswert 77·5 % des normalen, $CH_2ClCOOH$ 65·6 %. Dementsprechend ist die Leitfähigkeit, wie es auch Fr. Bergius[3]) zeigen konnte, für die $CCl_3COOH$ praktisch gleich Null, für die $CHCl_2COOH$ schon der Grössenordnung $10^{-4}$.

Ähnliches Verhalten der Chloressigsäuren fand P. Walden[4]) an ihren Lösungen in Benzol. Die Lösungen sind nicht leitend. Aber die kryoskopischen Messungen zeigen, dass die Säuren in Benzol assoziiert sind und zwar die $CH_2ClCOOH$ mehr als $CHCl_2COOH$, letztere mehr als $CCl_3COOH$. Bedenken wir nun, dass die Assoziation notgedrungen von dem Grad der Absättigung der Molekularkräfte im Molekül selbst abhängen, d. h., da ja die intermolekularen Kräfte elektrische Kräfte sind, von der Grösse des Dipolmomentes, so ist ohne weiteres ersichtlich, dass die Säuren, die in Benzol nicht dissoziiert sind, folgende Abstufung für die Polarität ihrer Moleküle ergeben:

$$CH_2ClCOOH > CHCl_2COOH > CCl_3COOH.$$

Dieselbe wie die Säuren im individuellen Zustand, insofern auf ihre Polarität aus ihren Eigenleitfähigkeitswerten geschlossen wird.

Aus Messungen von P. Walden[5]) folgt, dass die Eigenleitfähigkeit und die Dielektrizitätskonstanten der Nitromethane sich ganz analog

[1]) W. Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chemie **3**, 177.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 257 (1908).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **72**, 349 (1910).

[4]) Bull. Acad. St. Petersburg 1914, 1161; C. B. 25, I, 1557.

[5]) Elektrochemie nichtwässeriger Lösungen, S. 73; Zeitschr. f. physik. Chemie 54, 205 (1905).

einreihen lassen: für $CH_3NO_2$ ist $\varkappa_{25} \geq 1{\cdot}10^{-7}$ und $\varepsilon_{20} = 39—40$, dagegen für $C(NO_2)_4$ ist $\varkappa$ praktisch gleich Null und die Dielektrizitätskonstante gleich 2·2.

Damit im Zusammenhang wollen wir noch auf die Versuche von A. Hantzsch[1]) über Ionenisomerie hinweisen, nach denen die Dissoziation dieser Nitrokörper von $CH_3NO_2$ zu $CH(NO_2)_3$ stark zunimmt, so dass während „$CH(NO_2)_3$, Nitroform, in wässeriger Lösung so erheblich zu Ionisation geneigt ist, dass es wie eine starke Säure dissoziiert, besitzt dagegen Nitromethan eine sehr geringe Tendenz zur Ionenbildung“[2]). Also ähnlich wie die Chloressigsäuren ergeben die Nitromethane in wässeriger Lösung im Vergleich mit der Leitfähigkeit im individuellen Zustand umgekehrtes Verhalten.

Die angeführten Tatsachen lassen sich gemeinschaftlich gut deuten, wenn wir die Ionendissoziation als Folge einer Polarität im Molekül selbst ansehen, also sie in Beziehung mit dem Dipolmoment des Moleküls setzen. Wird in das Methylradikal der Essigsäure oder in das Methan ein negativer Substituent eingeführt, so wird damit die Symmetrie im Molekül geschwächt, das Dipolmoment gesteigert; wir konstatieren dann ein Wachsen der Eigenleitfähigkeit und, wie es aus $Cl$- und $NO_2$-Derivaten des Methans ersichtlich ist, hat auch ein Aufstieg des Dielektrizitätskonstantenwertes statt.

Weitere Einführung von Substituenten steigert die Symmetrie im Molekül, die Polarität und die intermolekulare Ionisation nehmen ab und damit eine allmähliche Abnahme der Eigenleitfähigkeit und der Dielektrizitätskonstante.

Anders liegen die Verhältnisse in wässeriger Lösung. An Stelle des am negativen Rest haftenden Protons des Wasserstoffs, liegen hydratierte Wasserstoffionen vor, z. B. $[H_3O]^+$, wie es Fajans und andere annehmen; hier haben die Verbindungen ausgeprägteren Salzcharakter und zwar um so mehr, je stärker negativ der Charakter des Anions wird, d. h. je mehr negative Substituenten in das Radikal eingeführt sind. Sobald sich in Lösung das solvatierte $H^+$ ausgebildet hat, ist in der Hauptsache nur Polarität zwischen ihm und dem Radikal vorhanden, die Polarität im Radikal selbst ist dann von zu vernachlässigender Grösse. Deshalb hat in Lösung eine Umkehr der Reihenfolge für die Eigenleitfähigkeit der Säuren, bzw. der Dipolmomente ihrer Moleküle in den Lösungen, statt.

---

[1]) Ber. **32**, 607 (1899).

[2]) Zitiert nach P. Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 205 (1905).

Der Lösungsvorgang ist nicht immer mit einer Solvatierung der Ionen verbunden. Das $CCl_3COOH$-Molekül ist in absoluter Schwefelsäure im wesentlichen unverändert und deshalb ist seine Leitfähigkeit, wie auch die im individuellen Zustand praktisch Null. Mit steigender intermolekularer Ionisation der in absoluter Schwefelsäure gelösten Chloressigsäuren, nimmt auch ihre elektrolytische Dissoziation zu. Demzufolge sind die $CHCl_2COOH$ und $CH_2ClCOOH$ schon in Ionen gespalten und die bezüglichen Werte ihrer elektrischen Leitfähigkeit in abs. $H_2SO_4$ von merklicher Grösse.

Die elektrolytische Dissoziation ist in erster Linie Folge einer Eigenschaft des Moleküls selbst, dann die des Lösungsmittels. Vor allem ist die Dielektrizitätskonstante des gelösten Stoffes massgebend, und erst nach vollzogener Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel kommt die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels in Betracht.

Es sei nochmals betont, dass die Reihenfolge der Chloressigsäuren in absoluter Schwefelsäure, die symbat mit der für den individuellen Zustand verläuft, eine direkte Umkehr in bezug auf die Reihenfolge in wässeriger Lösung bedeutet. Der Vergleich der Dielektrizitätskonstante der beiden Lösungsmittel ergibt für Wasser $\varepsilon = 80$, für Schwefelsäure $\varepsilon > 84$.

Diese Tatsache widerspricht der von vielen Forschern behaupteten Rolle der „dissoziierenden Kraft“ des Lösungsmittels, die in direkter Beziehung zu der Dielektrizitätskonstante stehen soll.

Die Erscheinung hat statt trotz der grösseren Dielektrizitätskonstante der absoluten Schwefelsäure.

Nun wollen wir noch die an den Essigsäuren aufgefundene Reihenfolge der Auflockerungsgrade besprechen.

Der Auflockerungsgrad ist bei Molekülgittern ein Mass für die im flüssigen Zustand gesteigerte Ionenfreiheit im Vergleich mit ihrem starren Zustand im Gitter. In Molekülen, in denen intermolekulare Ionisation mehr vertreten ist, wird augenscheinlich der Übergang aus dem festen in den flüssigen Zustand mehr Ionen entfesseln als in Molekülen, welche an und für sich intermolekular wenig ionisiert sind. In der Essigsäure und der Trichloressigsäure, wo die Polarität im Molekül geringer ist als bei den zwischenliegenden Mono- und Dichloressigsäuren, sind deshalb die Auflockerungsgrade grösser. In ihnen ist der Ionenzustand viel weniger im flüssigen Zustand von dem im festen verschieden, als es bei den zwei anderen Säuren der Fall ist.

Für den elektrolytischen Ionenzustand ist vor allem der Bau jenes Moleküls massgebend, welches in Ionen zerfällt.

## Zusammenfassung.

1. Es sind die elektrische Eigenleitfähigkeit und zum Teil der Auflockerungsgrad der reinen Essigsäure, der Chloressigsäuren und ihrer Äthylester gemessen worden.

2. Es ist gezeigt worden, dass ihre Abstufung analog der Abstufung der Eigenleitfähigkeitswerte und der Dielektrizitätskonstanten der *Cl*- und $NO_2$-Derivaten des Methans verläuft.

3. Ein Vergleich mit den Leitfähigkeitswerten in wässeriger und schwefelsauren Lösungen ergibt, dass die Leitfähigkeit in erster Linie vom Bau bzw. von der Polarität des dissoziierenden Moleküls abhängig ist.

Kiew, Laboratorium für Physikalische Chemie des Polytechnikums.
Winter 1925.

# Beiträge zur elektrischen Eigenleitfähigkeit von dielektrischen individuellen Verbindungen und metalloiden Elementen. II.

## Einige Kohlenwasserstoffe, organische Säuren und Systeme aus zwei schlechtleitenden Komponenten.

Von

**Mark Rabinowitsch.**

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 8. 10. 25.)

1. In der vorigen Abhandlung haben wir an Hand unserer Messungen der Eigenleitfähigkeit der reinen Essigsäure und der drei Chloressigsäuren darauf hinweisen können, dass die mit dem Molekülbau in direkter Beziehung stehende Abstufung der Eigenleitfähigkeitswerte in einem Fall, wo das Lösungsmittel mit den Ionen nicht in Verbindung tritt, dieselbe bleibt, im anderen Fall, wenn eine Solvatierung der Ionen statthat, die Reihenfolge der Eigenleitfähigkeitswerte sogar eine volle Umkehr erleidet. Dabei ist besonders zu beachten, dass wir zwei Lösungsmittel mit Dielektrizitätskonstanten von gleicher Grössenordnung verglichen haben.

Wir glauben somit die Rolle des einen der Komponenten eines leitenden Systems, des gelösten Stoffes, von neuem hervorgehoben zu haben.

Es ist einleuchtend, dass zwischen den zwei Komponenten einer Lösung ein prinzipieller Unterschied nicht besteht. Diese Anschauung wurde von W. A. Plotnikow[1]) schon vor fast zwanzig Jahren ausdrücklich betont und ausführlich erörtert. Auch P. Walden[2]), der für die Rolle des Lösungsmittels soviel Beweise erbrachte, wies auf die Rolle des Elektrolyten hin. Der gelöste Stoff und das Lösungsmittel müssen unter gemeinschaftlichen Gesichtspunkten betrachtet werden.

---

[1]) Iswestia des Polyt., Kiew 1908.

[2]) Elektrochemie nichtwässeriger Lösungen, Leipzig 1924, S. 93.

In dieser Mitteilung wollen wir wieder von uns gemessene Eigenleitfähigkeitswerte für manche dielektrische Stoffe bringen, unabhängig davon, ob sie in der Literatur als Lösungsmittel oder Elektrolyte erforscht sind. Wir waren bestrebt, in der Hauptsache solche Verbindungen zu messen, die noch bei leicht zugänglichen Temperaturen schmelzen, bzw. erstarren, um wieder auch den Gang der Auflockerungsgrade verfolgen zu können. Es kamen zur Messung drei Gruppen von Objekten. Als erste: Benzol, Naphthalin, Anthracen und einige ihrer Derivate — Nitrobenzol, Benzoesäure, Brombenzol und $\alpha$-Bromnaphthalin; als zweite Gruppe: einige weitere Säuren der Fettreiche — Isovaleriansäure, Kaprylsäure, Palmitin- und Stearinsäure; als dritte Gruppe: einige Systeme — Lösungen in Benzol, Äther und Schwefelkohlenstoff.

Die Messmethode war dieselbe, wie in der vorigen Arbeit.

2. Erste Gruppe. Das Benzol, Nitrobenzol, Brombenzol, und $\alpha$-Bromnaphthalin, reine Präparate von Kahlbaum, wurden durch fraktionierte Destillation gereinigt. Als Trockenmittel kam für die ersten zwei Objekte metallisches Natrium in Anwendung, für die letzten zwei $P_2O_5$.

Das Naphthalin, Anthracen und die Benzoesäure, ebenfalls reine Kahlbaumsche Präparate, wurden sublimiert.

Im folgenden werden die Ergebnisse der Messungen angeführt. Für die sublimierenden Stoffe kam ein übliches Messgefäss, aber mit engem, ausgezogenem Hals, der nach Einfuhr der Substanz stets zugeschmolzen wurde, in Anwendung.

### Benzol.

Unterhalb und oberhalb des Schmelzpunktes bis 25° C.

$$\varkappa \leq 7{\cdot}8 \cdot 10^{-13}.$$

### Nitrobenzol (Schmelzpunkt = 9° C).

| Temperatur | $\varkappa \cdot 10^{10}$ | |
|---|---|---|
| 0·0 | 1·98 | fest |

| Temperatur | $\varkappa \cdot 10^{8}$ | |
|---|---|---|
| 0·0 | 0·45 | flüssig |
| 11·5 | 0·82 | |
| 23·6 | 1·22 | |

$$\alpha_0 = \frac{1{\cdot}98 \cdot 10^{-10}}{0{\cdot}45 \cdot 10^{-8}} = 0{\cdot}044.$$

## Benzoesäure (Schmelzpunkt = 121° C).

| Temperatur | $\varkappa \cdot 10^{10}$ | |
|---|---|---|
| 10·0 | 0·8 | fest |
| 30·0 | 1·0 | |
| 46·2 | 1·18 | |
| 60·0 | 1·32 | |
| 75·5 | 1·50 | |
| 88·3 | 1·60 | |
| 99·8 | 1·72 | |
| 110·0 | 1·80 | |
| 119·2 | 1·91 | |
| 121·0 | 1·93 | (gr. extrap.) |

| Temperatur | $\varkappa \cdot 10^{9}$ | |
|---|---|---|
| 121·0 | 2·4 | (extrap.) |
| 125·0 | 2·7 | flüssig |
| 130·0 | 3·2 | |
| 138·0 | 4·0 | |
| 144·0 | 4·6 | |
| 150·0 | 5·4 | |
| 154·5 | 6·11 | |

$$\alpha_{121} = \frac{1{\cdot}93 \cdot 10^{-10}}{2{\cdot}4 \cdot 10^{-9}} = 0{\cdot}08.$$

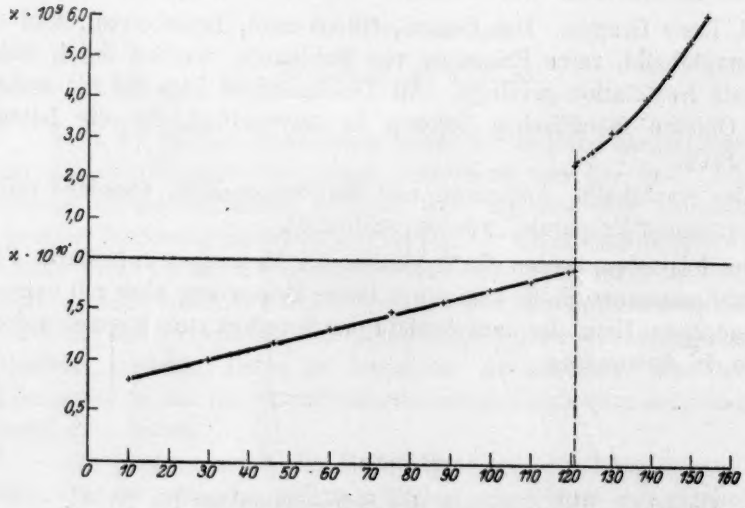


Fig. 1.

## Brombenzol.

$\varkappa_{25} = 1{\cdot}2 \cdot 10^{-11}$.

## Naphthalin (Schmelzpunkt = 80° C).

| Temperatur | $\varkappa \cdot 10^{10}$ | |
|---|---|---|
| 62·0 | 1·67 | fest |
| 78·0 | 1·69 | |
| 81·8 | 4·35 | flüssig |

$$\alpha = \frac{1{\cdot}69}{4{\cdot}35} = 0{\cdot}39$$

### α-Bromnaphthalin.

$\varkappa_{25} = 3{\cdot}66 \cdot 10^{-11}$.

### Anthracen (Schmelzpunkt = 217° C).

| Temperatur | $\varkappa \cdot 10^{11}$ | | Temperatur | $\varkappa \cdot 10^{10}$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| 175·0 | 1·0 | fest | 220·5 | 2·2 | flüssig |
| 195·3 | 2·3 | | 228·8 | 2·6 | |
| 206·0 | 3·2 | | 244·2 | 3·1 | |
| 215·2 | 4·0 | | | | |

$$\alpha \cong \frac{4}{22} = 0{\cdot}18.$$

Für einige der hier angeführten Substanzen liegen bereits in der Literatur Messungen vor. Für das Benzol zitiert Walden[1]) den Wert von Drude $W = 8{\cdot}5 \cdot 10^{13}$ Ohm, also $\varkappa = 0{\cdot}18 \cdot 10^{-13}$. Dieser Wert liegt tiefer als der von mir als oberste mögliche Grenze gefundene $\varkappa \leq 7{\cdot}8 \cdot 10^{13}$. Für das Brombenzol ist der von mir ermittelte Wert um zehnmal kleiner als der von Walden[2]) bestimmte. Für das Naphthalin und Anthracen haben J. Königsberger und K. Schilling[3]) Messungen gemacht, aber sie beabsichtigten nur Orientierungszahlen und deshalb ist es verständlich, dass ihre Werte, wahrscheinlich wegen ungenügender Reinheit der Präparate, höher liegen als die meinigen.

Die Eigenleitfähigkeiten der untersuchten Kohlenwasserstoffe wachsen merklich vom Benzol zum Naphthalin. Die Werte für das Naphthalin und das Anthracen sind fast gleich. Entsprechend der homöopolaren Natur der Kohlenwasserstoffe haben die Auflockerungsgrade für das Naphthalin und das Anthracen grosse Werte. Durch Einführung in den Benzolkern von $NO_2$, $COOH$ und $Br$ steigt die Leitfähigkeit. Für $C_6H_5NO_2$ und $C_6H_5COOH$ hat $\alpha$ kleinere Werte als für die Kohlenwasserstoffe.

Für die Benzoesäure verfolgten wir die Leitfähigkeitswerte an einem grösseren Temperaturintervall; in der Fig. 1 sind sie graphisch eingetragen.

3. Zweite Gruppe. Die Isovaleriansäure und die Kaprylsäure wurden ähnlich wie die Essigsäuren vorbehandelt. Die Palmitin- und Stearinsäure lagen als garantiert reine Präparate von Kahlbaum vor und wurden nur im Exikator über $P_2O_5$ während drei Tage vorgetrocknet.

[1]) Loc. cit., S. 51.
[2]) Lo.c cit., S. 51.
[3]) Ann. d. Physik **32**, 179 (1910).

Die Kapryl-, Palmitin- und Stearinsäure ergaben unterhalb und oberhalb des Schmelzpunktes bis zu 80° C., dass die Eigenleitfähigkeit $\varkappa \leq 3{\cdot}7 \cdot 10^{-13}$ ist.

Die Isovaleriansäure, die zwischen 0·0 und 80° C gemessen wurde, ergab das gleiche.

Wir wollen den grossen Unterschied zwischen der Eigenleitfähigkeit der Essigsäure und der hier untersuchten Säuren unterstreichen.

4. Dritte Gruppe. Es schien uns von Interesse, einige Lösungen zu untersuchen, deren beide Komponenten gleich geringe Leitfähigkeit haben. Als gelösten Stoff wählten wir die Palmitin- und Stearinsäure. Als Lösungsmittel Benzol und Äther.

Der Äther, ein reines Präparat von Kahlbaum, wurde zuerst über $CaCl_2$ und dann wiederholt über Natrium destilliert. Zur Messung wurden immer frisch destillierte Mengen Äther und Benzol angewandt.

Die Eigenleitfähigkeit des Äthers war $\varkappa_{25} \leq 3{\cdot}7 \cdot 10^{-13}$. Carrallo[1]) fand für Äther $\varkappa_{16} = 7{\cdot}6 \cdot 10^{-16}$.

Während der Messungen wurden wir darauf aufmerksam, dass die spezifische Leitfähigkeit der Lösungen in Äther sich nicht sofort nach vollzogener Auflösung einstellt. Es bedarf dazu einiger Zeit. Wir verfolgten die Erscheinung etwas näher, indem wir so verfuhren: sofort nachdem die Substanzen im Messgefäss zusammengebracht wurden, schüttelten wir das Gefäss etwa eine Minute im Thermostaten bei 25° C und notierten die Zeit.

Eine Minute war mehr als genug, um die Lösung zu vollenden. Dann führten wir periodisch Messungen durch und notierten dabei jedesmal die Zeit. Während der Pausen war der Strom ausgeschaltet. Die Schnelligkeit, mit der sich die Leitfähigkeitskonstanz einstellte, war für die verschiedenen Konzentrationen nicht sehr verschieden. Der Unterschied zwischen den Anfangswerten und den Endwerten war bei gestiegenen Konzentrationen grösser. Wir bringen einige Beispiele unserer Beobachtungen an der Stearinsäure. In der ersten Spalte ist jeweils die Zeit in Minuten nach beendeter Auflösung gegeben, in der zweiten die zugehörigen Werte der spezifischen Leitfähigkeit.

Die Endwerte blieben auch nach 24 Stunden konstant. Während bei der kleinen Konzentration von 1·16% der anfangs beobachtete Wert von $1{\cdot}42 \cdot 10^{-11}$ nur um rund 10% höher ist als der Endwert, ist die zuerst beobachtete Leitfähigkeit bei 6·57% rund doppelt so gross als ihr Endwert. Wir schliessen daraus, dass der Endwert bei

[1]) Compt. rend. **151**, 717 (1910); C. B. 1916, I, S. 354.

verdünnten Lösungen sich mit grösserer Geschwindigkeit einstellt als bei konzentrierteren.

Konzentration 1·16 %.

| Zeit | $\varkappa \cdot 10^{11}$ |
|---|---|
| 1 | 1·42 |
| 5 | 1·37 |
| 10 | 1·33 |
| 15 | 1·31 |
| 20 | 1·30 |
| 25 | 1·30 |

Konzentration 3·34 %.

| Zeit | $\varkappa \cdot 10^{11}$ |
|---|---|
| 1 | 3·65 |
| 5 | 3·53 |
| 11 | 3·26 |
| 23 | 2·86 |
| 32 | 2·70 |
| 44 | 2·60 |
| 50 | 2·60 |

Konzentration 6·57 %.

| Zeit | $\varkappa \cdot 10^{11}$ |
|---|---|
| 1 | 8·65 |
| 5 | 7·20 |
| 10 | 5·82 |
| 17 | 5·19 |
| 23 | 4·34 |
| 28 | 4·33 |
| 35 | 4·32 |
| 40 | 4·32 |
| 50 | 4·32 |

An der Palmitinsäure machten wir ganz analoge Beobachtungen. In der folgenden Tabelle führen wir die spezifische Leitfähigkeit der Lösungen von Palmitin- und Stearinsäure in Äther bei einer Reihe von Konzentrationen an. Hier kamen nur die Endwerte in Betracht.

| Palmitinsäure | | Stearinsäure | |
|---|---|---|---|
| Gewichtsprozent Säure | $\varkappa \cdot 10^{10}$ | Gewichtsprozent Säure | $\varkappa \cdot 10^{11}$ |
| 1·30 | 0·46 | 1·16 | 1·30 |
| 2·83 | 0·81 | 3·34 | 2·60 |
| 4·50 | 1·02 | 6·57 | 4·33 |
| 7·25 | 1·32 | 9·17 | 5·40 |
| 9·24 | 1·55 | 10·28 | 5·93 |
| 12·90 | 1·93 | | |
| 15·40 | 2·12 | | |

Die spezifischen Leitfähigkeitszahlen der Palmitinsäurelösungen sind grösser als die der Stearinsäurelösungen.

Die zeitliche Änderung der Leitfähigkeitswerte dieser Lösungen erinnert an die schon von verschiedener Seite beschriebenen Beobachtungen, die zum Teil auf Solvolyse zurückgeführt werden[1]). Wir denken, dass hier ein sich primär bildendes salzartiges Ätherat solvolysiert wird.

Für die Lösungen der beiden Säuren in Benzol bei allen Konzentrationen bis zur Sättigung bei 25° C war $\varkappa \leq 3{\cdot}7 \cdot 10^{-13}$.

5. Daraufhin versuchten wir Systeme zu messen, in denen der gelöste Stoff von ausgeprägt homöopolarer Natur war.

Für Naphthalin in Benzol fanden wir im Konzentrationsbereich von Null bis 19% $\varkappa < 4{\cdot}2 \cdot 10^{-13}$.

Für Naphthalin in Äther ergab sich bei 25° C:

bei 0·49% Naphthalin . . . $\varkappa = 7{\cdot}93 \cdot 10^{-12}$.

„ 8·2% „ . . . $\varkappa = 120{\cdot}0$.

Also eine schon merkliche Leitfähigkeit; die Leitfähigkeitskonstanz wurde auch hier nicht sofort erreicht, der Anfangswert nahm bei grosser Verdünnung mit der Zeit bis zu 30% ab, der Endwert stellte sich aber sehr rasch ein, weniger als in fünf Minuten. Wir haben oben die Endwerte eingetragen.

Daran anschliessend schien es uns von Interesse, auch Systeme aus diesen Lösungsmitteln mit einem Element als gelösten Stoff in unseren Beobachtungskreis zu ziehen.

Wir wählten das Jod. Das Jod wurde durch Destillation über *BaO* und *KJ* und darauf folgender Sublimation gereinigt.

Jod in Benzol hat für einen Konzentrationsbereich von Null bis 16·8% bei 25° C $\varkappa \leq 4{\cdot}2 \cdot 10^{-13}$ ergeben.

Jod in Äther bei einigen Konzentrationen bei 25° C ergab folgende Werte:

| Prozent Jod | $\varkappa \cdot 10^7$ |
|---|---|
| 1·07 | 2·42 |
| 2·42 | 2·87 |
| 9·10 | 3·70 |
| 20·20 | 4·78 |

Damit in Zusammenhang nahmen wir auch eine Messung der spezifischen Leitfähigkeit von Jod und Schwefel in Schwefelkohlenstoff vor. Der Schwefelkohlenstoff war über $CaCl_2$ getrocknet und wiederholt

[1]) Übersicht bei Walden, loc. cit., S. 201.

durch fraktionierte Destillation gereinigt. Bei 25° C war $\varkappa \leq 3.7 \cdot 10^{-13}$ [1]). Lösungen von 0·0 bis 5·0% Schwefel in $CS_2$ ergaben das gleiche. Für Jod in $CS_2$ bei 25° C fanden wir folgende Werte.

| Prozent Jod | $\varkappa \cdot 10^{12}$ |
|---|---|
| 0·57 | 7·45 |
| 1·66 | 10·12 |
| 3·74 | 20·20 |
| 5·87 | 29·40 |

6. Aus dem hier gebrachten Beobachtungsmaterial ist ersichtlich, dass für dielektrische Stoffe von ausgeprägt homöopolarer Natur, wie es z. B. die Kohlenwasserstoffe sind, sich Eigenleitfähigkeitswerte ergeben, deren Anstieg sich mit der Änderung des Moleküls in Parallele setzen lässt. So z. B. fanden wir, dass $\varkappa_{25}$ für $C_6H_5Br < \varkappa_{25}$ für $\alpha\, C_{10}H_7Br$, für $C_6H_6$ oberhalb und unterhalb des Schmelzpunktes kleiner oder gleich $7{\cdot}8 \cdot 10^{-13}$, dagegen ist die spezifische Leitfähigkeit des Naphthalins in der Nähe des Schmelzpunktes nicht weniger als um tausendmal grösser. Wir fanden, dass das Naphthalin in ätherischer Lösung sich in bezug auf die sich zeitlich ändernde Leitfähigkeit zu Beobachtungen führt, die den Beobachtungen an den Fettsäuren im selben Lösungsmittel ähnlich sind. Die wahrscheinlich auch hier solvolytische Gleichgewichtseinstellung verlief schneller als bei den Säuren. Wir erinnern bei dieser Gelegenheit an die von Walden [2]) aufgefundene Gesetzmässigkeit, dass die Solvolyse um so schneller verläuft, je kleiner die Affinitäten der beiden Komponenten zueinander sind. Es ist wahrscheinlich, dass die beim Naphthalin im Vergleich mit den Fettsäuren kleinere Affinität zum Äther, für die schnellere solvolytische Gleichgewichtseinstellung massgebend ist.

Wir wollen betonen, dass der Nichtelektrolyt Naphthalin sich in ätherischer Lösung ebenso verhält, wie die zu den Elektrolyten zählenden Säuren.

Wir fanden auch, dass das elementare Jod, in dessen Molekül wohl kaum Ionengegensatz angenommen werden sollte, im $CS_2$ eine kleine Leitfähigkeit aufwies und im Äther ergab es sogar Leitfähigkeitswerte von der merklichen Grössenordnung $10^{-7}$.

Wir wollen in späteren Abhandlungen durch weitere Belege zeigen, dass nicht nur die salzartigen heteropolaren Verbindungen zu den

[1]) Vgl. Walden, loc. cit., S. 51.
[2]) Loc. cit., S. 423.

Elektrolyten gezählt werden müssen. Auch die meisten sogenannten homöopolaren Verbindungen und Elemente sind im gewissen Mass Ionenbildner. In ihrem Molekül ist, wenn auch nur ein geringer Ionengegensatz vorhanden.

## Zusammenfassung.

1. Es ist die spezifische Leitfähigkeit für einige Kohlenwasserstoffe, Fettsäuren und Systeme aus zwei homöopolaren Komponenten gemessen worden.

2. Es ergibt sich, dass die Abstufung der Leitfähigkeitswerte für Stoffe, die einer chemischen Reihe gehören, in gewisser Beziehung zu der Änderung des Moleküls steht.

3. Es sind dafür Gründe erbracht worden, dass auch homöopolare Stoffe in gewissem Masse als Ionenbildner angesehen werden müssen.

Kiew, Laboratorium für physikalische Chemie des Polytechnikums.
Frühjahr 1925.

# Beiträge zur elektrischen Eigenleitfähigkeit von dielektrischen individuellen Verbindungen und metalloiden Elementen. III.

## Die Eigenleitfähigkeit der Halogene.

Von

**Mark Rabinowitsch.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 8. 10. 25.)

1. Wir haben die spezifische Leitfähigkeit der Lösungen von elementarem Jod in Äther und Schwefelkohlenstoff gemessen[1]). Die Lösungen in $CS_2$ leiten den Strom sehr wenig ($\varkappa$ von der Grössenordnung $10^{-12}$), in Äther ist die Leitfähigkeit merklich (Grössenordnung $10^{-7}$). Wir wollen noch dazu betonen, dass im Äther und im $CS_2$ das Jod in der Hauptsache als $J_2$ Moleküle aufgelöst ist, wie es vor Jahren Beckmann[2]) nachgewiesen hat.

Es ist deshalb wahrscheinlich, anzunehmen, dass eine geringe Dissoziation der Jodmoleküle in positive und negative Jodionen den Stromtransport besorgt.

Von ganz hervorragendem Interesse ist damit im Zusammenhang die Arbeit von W. A. Plotnikow und Rokotjan[3]), betreffend die elektrische Leitfähigkeit der Lösungen von Jod in Brom, bzw. des *JBr* in Brom. Das homöopolare Molekül des *JBr*, das aus zwei Halogenatomen besteht, erwies sich im Brom gelöst als ein ausgezeichneter Elektrolyt. Bei der Elektrolyse wanderte das Jod zur Kathode.

Diese Tatsachen führen zu dem logischen Schluss, dass die elektrische Leitfähigkeit der elementaren Halogene selbst, insofern sie elektrolytischer Natur ist, auf die Dissoziation der Halogenmoleküle in positive und negative Ionen zurückgeführt werden muss[4]).

---

[1]) Beiträge zur elektrischen Leitfähigkeit usw. II.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **58**, 543 (1907).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 365 (1913).

[4]) Siehe auch P. Walden, betreffend die Dissoziation von $Br \rightleftarrows Br' + Br'$, Zeitschr. f. physik. Chemie **43** (1903).

Es schien uns wichtig, die elektrische Leitfähigkeit der Halogene zu vergleichen.

Für das flüssige *Cl* ist nach Messungen von Linde $\varkappa < 1 \cdot 10^{-16}$[1]. Die Leitfähigkeit ist von einer Grössenordnung, die in unserer Messvorrichtung nicht gemessen werden konnte. Für Brom und Jod unternahmen wir neue Messungen.

Für Brom liegen keine Messungen vor, nur W. A. Plotnikow[2] gibt gelegentlich seiner Studien, betreffend die elektrische Leitfähigkeit der Lösungen in Brom, den Maximalwert $\varkappa < 1 \cdot 10^{-8}$ an.

Das Jod haben Lewis und Wheeler[3] bei Gelegenheit ihrer bekannten Untersuchung der Lösungen von *KJ* im flüssigen Jod untersucht.

Diese Verfasser haben die erwähnten Versuche mit sorgfältig gereinigtem Jod durchgeführt, wobei die Eigenleitfähigkeit des Jods (Tabelle in der Originalarbeit — Vorversuche) bei drei Temperaturen war: $\varkappa_{120} = 6{\cdot}44 \cdot 10^{-5}$, $\varkappa_{140} = 6{\cdot}13 \cdot 10^{-5}$, $\varkappa_{160} = 5{\cdot}63 \cdot 10^{-5}$. Die Vermutung, dass Jod etwas das Glas angreift, führte die Verfasser zu einer Kontrollbestimmung mit peinlich gereinigtem Jod im Quarzgefäss, die Eigenleitfähigkeit war aber nie kleiner als $3 \cdot 10^{-5}$. Die Verfasser vermuten elektrolytische Leitung.

v. Hasslinger[4] hat zur selben Zeit ebenfalls Messungen am Jod durchgeführt. Er findet, dass der Temperaturkoeffizient im flüssigen und festen Zustand positiv ist; beim Schmelzen konstatierte er sprunghafte Änderung der spezifischen Leitfähigkeit. Auch er neigt sich zu der Annahme von Lewis und Wheeler, dass die Leitfähigkeit elektrolytischer Natur ist.

Wir führten für das Brom und das Jod neue Messungen durch.

2. Das Brom. Wir gingen vom besten Kahlbaumschen Präparat aus. Das Präparat wurde in einer Stöpselflasche etwa 20 Minuten mit $P_2O_5$ geschüttelt, dann durch mit $P_2O_5$ versehener Glaswolle in eine luftdichte, sorgfältig über $P_2O_5$ vorgetrocknete Destillationsvorrichtung gebracht und schliesslich dort über geglühtem *BaO* und *KBr* fraktioniert. Die mittlere, bei konstanter Temperatur ablaufende Fraktion wurde in eine zweite Destillationsvorrichtung aufgenommen, wobei stets nachdem zuerst eine Probe direkt in ein Messgefäss aufgefangen und sofort gemessen wurde. Die mittlere Fraktion bei der zweiten Destillation kam ebenfalls zur Messung und weiteren wiederholten

[1] Zitiert nach P. Walden, Elektrochemie nichtwäss. Lösungen, S. 87, Leipzig 1924.
[2] Zeitschr. f. physik. Chemie **48**, 220 (1904).
[3] Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 179 (1906).
[4] Monatsh. f. Chemie **28**, 184.

Fraktionierung. Das wiederholte Fraktionieren wurde so fünfmal wiederholt, bis sich Leitfähigkeitskonstanz einstellte. In der Tabelle 1 sind die Leitfähigkeitswerte bei 0° C für die Proben nach jemaligem wiederholten Fraktionieren gegeben.

Tabelle 1.

| | $\varkappa_0 \cdot 10^{-10}$ |
|---|---|
| Nach 1. fraktionierter Destillation | 9·15 |
| „ 2. „ „ | 7·80 |
| „ 3. „ „ | 6·56 |
| „ 4. „ „ | 6·38 |
| „ 5. „ „ | 6·32 |

Die letzte Probe wurde bei einigen Temperaturen oberhalb und unterhalb des Schmelzpunkts gemessen. Das Brom lässt sich nicht schwer unterkühlen und wir machten davon Gebrauch, um die spezifische Leitfähigkeit bei ein und derselben Temperatur für das unterkühlt flüssige und feste Brom zu bestimmen. Wir benutzen dafür $-9°$ C (Schmelzpunkt $= -7{\cdot}3°$).

In der Tabelle 2 sind die erhaltenen Werte zusammengestellt.

Tabelle 2.

| Temperatur | $\varkappa \cdot 10^{10}$ | |
|---|---|---|
| 30·0 | 12·63 | flüssig |
| 25·0 | 11·24 | |
| 15·5 | 8·95 | |
| 0 | 6·32 | flüssig |
| $-6$ | 5·50 | |
| $-9$ | 5·14 | |
| $-9$ | 0·45 | fest |
| $-18{\cdot}5$ | 0·08 | |

$$\alpha_{-9} = \frac{0{\cdot}45}{5{\cdot}14} = 0{\cdot}088.$$

Die positiven Temperaturkoeffizienten im flüssigen und festen Zustand und der kleine Auflockerungsgrad sprechen eindeutig für die elektrolytische Natur der Eigenleitfähigkeit des Broms.

3. Das Jod. Ein reines Präparat von Kahlbaum (purissimum resublimatum) wurde drei Tage im Exsikkator über $P_2O_5$ getrocknet und dann aus einer ebenfalls während drei Tagen vorgetrockneten Retorte über geglühten $BaO$ und $KJ$ abdestilliert. Das Destillat wurde in ein Becherglas aufgefangen und aus ihm resublimiert. Die Mes-

sungen wurden einmal nach dreimal wiederholter Destillation gemacht, das andere Mal nach einer darauf gefolgten Sublimation, wobei die erhaltenen Kristalle noch vor den Messungen wieder 48 Stunden im Exsikkator über $P_2O_5$ gelegen sind. Die Resultate waren innerhalb 5% in beiden Fällen dieselben. Als Messgefäss diente ein Gefäss von der sonst üblichen Form, aber mit ausgezogenem Hals, der nach Einfuhr der Substanz stets zugeschmolzen wurde. Die Elektroden waren aus starken Iridiumblechen, die vor Anwendung einige Stunden im geschmolzenen Jod ausgehalten wurden, da, wie es Lewis und Wheeler zeigten, solche Elektroden von Jod nicht angegriffen werden.

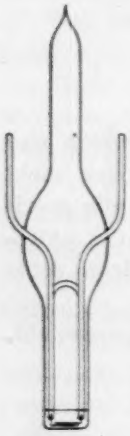

Fig. 1.

Das Gefäss ist in Fig. 1 abgebildet. Die Widerstandskapazität des Gefässes wurde mittels einer $^1/_{50}$ norm. $KCl$-Lösung bestimmt, sie betrug 0·05404. Als Thermostat diente ein $H_2SO_4$-Bad, das mit Rührer und Thermometer versehen war. Die Temperatur konnte während der Messungen im Bereich von 0·5 bis 0·6 genau konstant gehalten werden.

Wegen der grossen Eigenleitfähigkeit konnten die Bestimmungen bequem mit Hilfe der Kohlrauschschen Methode, mit Brücke und Telephon, durchgeführt werden. Bei den Messungen des flüssigen Jods (Schmelzpunkt = 113°) war das Tonminimum ziemlich scharf, und deshalb können die Resultate als genügend genau (etwa 5%) angesehen werden. Dagegen bei Messung des kristallinen Jods stellte sich stets ein breites Minimum ein, hier sind die Resultate weniger genau, der Versuchsfehler ist hier rund 10%. Die Messresultate sind in der Tabelle 3 angeführt.

Tabelle 3.

| Temperatur | $\varkappa \cdot 10^5$ | | Temperatur | $\varkappa \cdot 10^7$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| 155·0 | 3·95 | | 25·0 | 1·71 | |
| 149·1 | 4·12 | | 56·0 | 4·05 | |
| 143·0 | 4·28 | | 77·1 | 5·64 | |
| 138·2 | 4·48 | | 87·2 | 7·13 | |
| 135·9 | 4·51 | | 95·4 | 9·30 | |
| 131·1 | 4·52 | flüssig | 105·0 | 11·50 | fest (graph. extr.) |
| 127·0 | 4·83 | | 110·0 | 12·0 | |
| 121·0 | 5·05 | | 113·0 | 12·7 | |
| 117·0 | 5·22 | | | | |
| 113·0 | 5·35 | (graph. extr.) | | | |

$$\alpha = \frac{12{\cdot}7}{5{\cdot}35} = 0{\cdot}0237.$$

Wir wollen dazu bemerken, dass wir mit Rücksicht auf die Vermutung von Lewis und Wheeler, dass das flüssige Jod etwas das Glas angreift, bei den Messungen bestrebt waren, sie wie nur möglich schnell durchzuführen; eine Serie der Messungen dauerte jedoch von 5 bis 6 Stunden. Dabei konnten wir aber noch konstatieren, dass bei Rückkehr nach vollendeter Messung auf die Temperatur, mit der wir begonnen haben, wir ziemlich gut den ursprünglichen Wert der spezifischen Leitfähigkeit reproduzieren konnten. So z. B. fanden wir zu Beginn der Messungen $\varkappa_{117} = 5{\cdot}18 \cdot 10^{-5}$, zu Ende nach 5 Stunden $\varkappa_{117} = 5{\cdot}22 \cdot 10^{-5}$.

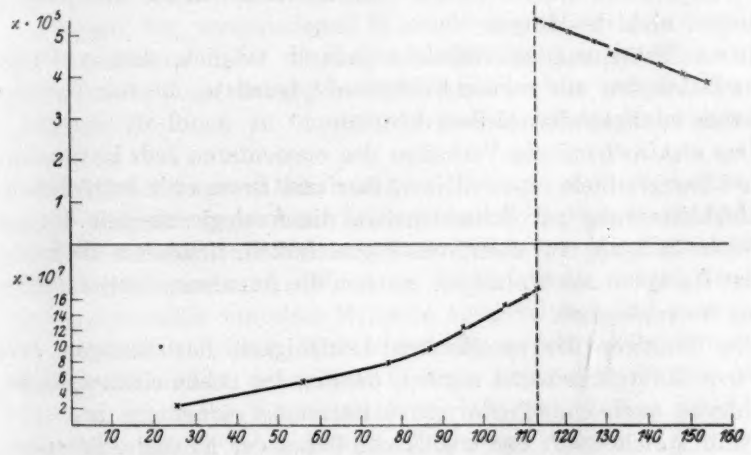


Fig. 2.

Die Leitfähigkeit änderte sich also nicht mit der Zeit. Die angeführten Zahlen für das feste Jod haben wir mit Wechselstrom erhalten. Bei einer Kontrolle der Messungen mit Hilfe unserer Gleichstromvorrichtung haben wir eine Beobachtung gemacht, die uns auch am festen Brom und auch an manchen früher gemessenen Kristalliten auffiel. Die Leitfähigkeit nimmt bei Stromdurchgang anfangs schnell, dann langsam ab, und strebt einem Endwert zu; wird die Stromrichtung umgekehrt, so steigt wieder die Leitfähigkeit, dem Anfangswert zustrebend, um dann wieder abzunehmen.

Vielleicht steht diese Erscheinung mit den ähnlichen Beobachtungen von A. Joffe[1]) und D. v. Seelen[2]) im Einklang. v. Seelen

[1]) Ann. d. Physik **72**, 461 (1923).

[2]) Zeitschr. f. Physik **29**, 125 (1924).

hat sie gedeutet durch Auftreten von Raumladungen im Innern des Kristalls.

Wie aus Fig. 2 zu entnehmen ist, verläuft die Leitfähigkeitskurve des Jods sehr eigentümlich. Der positive Temperaturkoeffizient des festen Jods und der Leitfähigkeitssprung am Schmelzpunkte, der grösser ist als der betreffende Leitfähigkeitssprung des Broms, sprechen für elektrolytische Leitung, aber der negative Temperaturkoeffizient für die spezifische Leitfähigkeit des geschmolzenen Jods spricht gegen die Annahme elektrolytischer Leitung.

Den Befund von v. Hasslinger, dass das flüssige Jod einen positiven Temperaturkoeffizienten aufweist, konnten wir bei wiederholten Messungen nicht bestätigen.

Diese Diskrepanz ist vielleicht dadurch möglich, dass v. Hasslinger Elektroden aus reinem Kohlenstoff[1]) benutzte, die von flüssigem Jod kaum unangegriffen bleiben können.

Das elektrochemische Verhalten des elementaren Jods in verschiedenen Lösungsmitteln, speziell im Äther und Brom, der beträchtliche Leitfähigkeitssprung am Schmelzpunkt, die Analogie zu den übrigen Halogenen in bezug auf chemische Eigenschaften, besonders die Fähigkeit der Halogene zur Hydrolyse, machen die Annahme elektrolytischer Leitung unumgänglich.

Die Abnahme der spezifischen Leitfähigkeit des flüssigen Jods kann nur dadurch gedeutet werden, dass im Jod neben elektrolytischer Leitfähigkeit auch metallische mit in Rechnung zu nehmen ist.

Dafür spricht auch der metallische Glanz der Kristalle, besonders das Aussehen einer erstarrten Jodschmelze.

Den positiven Temperaturkoeffizienten des festen Jods glauben wir darauf zurückführen zu dürfen, dass in ihm der Betrag der elektrolytischen Leitfähigkeit im Verhältnis grösser ist als im flüssigen Jod. Ursache dafür ist gewiss das Kristallgitter des Jods, das wahrscheinlich dem Typ eines Ionengitters nahe kommt und somit die meisten Elektronen an den Gitterzentren festhält.

Dagegen sind in der Schmelze vermutlich neben elektrolytisch dissoziierten Molekülen auch ionisierte Moleküle (positiv aufgeladene Moleküle und freie Elektronen) in grösserem Masse vorhanden.

Bei Walden[2]) finden wir Zahlen für die Dielektrizitätskonstanten der Halogene: für Chlor $\varepsilon = 2{\cdot}08$, für Brom $\varepsilon = 3{\cdot}1$ und für Jod $\varepsilon = 9$

[1]) Loc. cit.

[2]) Zeitschr. f. Physik **29**, 125 (1924).

(errechnet), die Leitfähigkeitswerte sind in der Nähe der Schmelzpunkte für $Cl$ $\varkappa < 1 \cdot 10^{-16}$, für $Br$ $\varkappa = 5{\cdot}5 \cdot 10^{-10}$ und für Jod $\varkappa = 5{\cdot}22 \cdot 10^{-5}$.

Die Parallelität besagt, dass auch die Leitfähigkeit an Hand mit der Polarisation der Moleküle sich von Halogen zu Halogen ändert.

4. Um uns Vorstellung über den Mechanismus der elektrolytischen Dissoziation der elementaren Halogene zu bilden, können wir zwei verschiedene Annahmen machen.

Nach der einen nehmen wir an, dass alle Moleküle gleich gebaut sind; sämtliche, z. B. $Br_2$-Moleküle, haben bei gegebener Temperatur und Druck das gleiche Dipolmoment, d. h. die Moleküle sind sämtlich in gleichem Masse intermolekular ionisiert.

Wegen der verschiedenen Wärmebewegung der einzelnen Moleküle dissoziieren dabei diejenigen unter ihnen, deren Wärmeenergie dazu ausreicht, um die gegenseitige Anziehung der verschiedenen aufgeladenen $Br$-Ionen zu überwinden und somit das Molekül in Ionen zu spalten.

Nach der zweiten Annahme setzten wir in einer gegebenen Brommenge bei jeder gegebenen physikalischen Bedingung eine Reihe untereinander verschiedener Moleküle voraus, d. h. ein für die betreffenden Bedingungen gemessener Wert des Dipolmoments würde dem Mittel der Dipolmomente einzelner Moleküle entsprechen. Und zwar nehmen wir an, dass das Dipolmoment eines einzelnen Moleküls sich ebenfalls fortwährend ändert, jedes Molekül kann unter dem Einfluss gewisser Faktoren (vielleicht Wärmestrahlung, infrarote Wellen) seine Polarisation und mit ihr seine Dissoziationsenergie ändern.

Die Werte, die den Bau der Moleküle im Mittel charakterisieren, wie z. B. Dipolmoment, Dielektrizitätskonstante, betrachten wir als einem statistischen Mittel entsprechend.

Es ist wahrscheinlich, dass die Zustände der einzelnen Moleküle, die ihre Verschiedenheit bedingen, zueinander in gewissen Quantenbeziehungen stehen.

Nach dieser Annahme unterliegen in jedem Augenblick einer Dissoziation diejenigen Moleküle, deren Wärmeenergie ihre Dissoziationsenergie übertrifft.

Der Dissoziationsvorgang im ganzen ist als ein dynamischer gemeint.

Wir ziehen die zweite Annahme der ersten deshalb vor, weil es uns in der ersten befremdend vorkommt, dass in gleich gebauten Molekülen aus zwei identischen Atomen, das eine Atom dazu auserwählt ist als positives Ion, das zweite als negatives zu fungieren.

Nach der zweiten Annahme ist es bald das eine, bald das andere Atom, das sich positiv bzw. negativ auflädet. Es ändert sich bloss jeweils die Lage der Bindeelektronen, bzw. ihrer Bahnen.

Die hier geschilderte Betrachtungsart lässt sich auf den Dissoziationsvorgang allgemein ausbreiten. Es bedarf aber dazu weiterer Erörterung, die erst nach weiterem Versuchsmaterial geschehen soll.

## Zusammenfassung.

1. Es ist die Eigenleitfähigkeit des Broms und des Jods im festen und flüssigen Zustand gemessen worden.

2. An Hand der beobachteten Auflockerungsgrade am Schmelzpunkt, der Temperaturkoeffizienten und der chemischen Eigenschaften der Halogene wurde die wahrscheinliche Art der Leitung besprochen.

3. Es ist eine Vorstellung über den Mechanismus der elektrolytischen Ionenspaltung vorgeschlagen worden.

Kiew, Laboratorium für physikalische Chemie des Polytechnikums.
Juni—Juli 1925.

# Über die zeitliche Veränderung der Strömungsdoppelbrechung in Solen mit nichtkugeligen Teilchen.

## I. Das Verhalten des Vanadinpentoxydsols.

Von

**H. Freundlich und H. Dannenberg.**

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physik. Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 22. 11. 25.)

Stapelfeldt[1]) hat kürzlich die zeitliche Veränderung der Strömungsanisotropie, das ist der Strömungsdoppelbrechung und des Strömungsdichroismus, an $V_2O_5$-Solen quantitativ untersucht. Er fand dabei eine auffallende Abhängigkeit von der Natur des $NH_4VO_3$-Präparats, aus dem man das Sol herstellte. Bei manchen Solen wuchs die Doppelbrechung rasch und erreichte schon nach wenigen Tagen erhebliche Grössen, bei anderen wurden erst nach Monaten Werte erreicht, die Bruchteile der sonst beobachteten waren. Wir sprechen im ersten Falle von einem raschen, im letzteren von einem langsamen Altern der Sole. Es mag dahingestellt bleiben, ob der Vorgang, den wir so verfolgen, wesensgleich ist mit den Vorgängen, die andere zeitliche Veränderungen (etwa des Trübungsgrades des Sols oder der Reaktionsfähigkeit seiner Teilchen) bedingen. Eine Verunreinigung des $NH_4VO_3$ musste als Ursache dieser verschiedenen Alterungsgeschwindigkeiten angesehen werden, und zwar schien zuerst ein gewisser Gehalt an Phosphorsäure massgebend zu sein. Halbquantitative Versuche deuteten darauf hin, dass je merklicher der Gehalt an Phosphorsäure war, um so langsamer die Alterung der Sole vor sich ging. Es war die Aufgabe der nachfolgenden Untersuchung, dieses Verhalten aufzuklären und wenn möglich, die Ursache für das an der Strömungsanisotropie gemessene Altern der Sole zu finden.

Die Messungen wurden mit der von Stapelfeldt benutzten Apparatur ausgeführt. Die Sole wurden in der üblichen Weise hergestellt,

[1]) Freundlich, Stapelfeldt u. Zocher, Zeitschr. f. physik. Chemie **114**, 161 (1924).

nur wurde das mit $HCl$ abgeschiedene $V_2O_5$ nicht auf dem Filter ausgewaschen, sondern mehrfach abzentrifugiert und von neuem durch Schütteln mit Wasser auf einer Schüttelmaschine peptisiert.

Zunächst bestätigte es sich, dass die Sole um so langsamer altern, je reicher an Phosphorsäure das $NH_4VO_3$-Präparat war. Der Gehalt an $H_3PO_4$ wurde sowohl halbquantitativ mit einem mikrochemischen Verfahren[1]) bestimmt — Kristalle von Ammonphosphormolybdat unter dem Mikroskop — wie auch quantitativ durch eine nephelometrische Messung mit Strychnin-Molybdänsäure nach Kleinmann[2]). Und doch musste die Auffassung, dass $H_3PO_4$ der wirksame Stoff sei, verworfen werden. Denn es stellte sich heraus, dass, wenn man die Phosphorsäure zu einem möglichst $H_3PO_4$-freien Sol hinzu gab, dieser Zusatz die Alterungsgeschwindigkeit in keiner Weise änderte. Dabei war es einerlei, ob man die Phosphorsäure zum fertigen Sol gab, ob man sie der Salzsäure zusetzte, mit der man das $V_2O_5$ ausschied, oder ob man das $NH_4VO_3$ aus einer Lösung umkristallisierte, die natriumphosphathaltig war. Das möglichst $H_3PO_4$-freie $NH_4VO_3$-Präparat wurde folgendermassen bereitet: 25 g Ammonvanadat (Kahlbaum) wurden in etwa 800 cm³ schwach ammoniakhaltigem Wasser bei etwa 80° gelöst, die Lösung filtriert und das Ammonvanadat durch Zusatz von 100 g kristallisiertem $NH_4Cl$ wieder ausgefällt. Das Salz wurde nach einigem Stehen abgenutscht, mit 12%iger $NH_4Cl$-Lösung gewaschen und von neuem gelöst. Dies Verfahren wiederholte man dreimal, wodurch eine weitgehende Reinigung erzielt wurde. Schon nach der zweiten Umfällung waren nur noch Spuren von Phosphorsäure enthalten, nach der dritten weniger als 0·001% $P_2O_5$. Tabelle 1 gibt ein Beispiel für die Unabhängigkeit der Alterungsgeschwindigkeit von dem Gehalt an $P_2O_5$. In diesem Falle war der Fremdstoff der Salzsäure zugefügt worden. In der Tabelle bedeuten $t$ das Alter des Sols, $\Delta$ die Doppelbrechung in Trommelumdrehungen des Soleil-Babinetschen Kompensators. Das Sol strömte dabei durch eine aus planparallelen Glasplatten zusammengesetztes Rohr von rechteckigem Querschnitt (8·24 × 0·63 mm) mit einer Strömungsgeschwindigkeit von rund 2·2 cm³/sec.

Unter den Verunreinigungen des $NH_4VO_3$ hat man ausser Phosphorsäure noch Arsensäure[3]), Kieselsäure und Kalium. Es stellte sich nun heraus, dass im Gegensatz zur Phosphorsäure die Arsensäure

[1]) Siehe Behrens-Kley, Mikrochemische Analyse, S. 138.

[2]) Biochem. Zeitschr. **99**, 115 (1919).

[3]) Phosphor und Arsen, die beiden Nachbarn des Vanadiums im periodischen System, begleiten dieses in fast allen Mineralien.

Tabelle 1. Doppelbrechung $H_3PO_4$-haltiger $V_2O_5$-Sole. $t = 20°$.

| $t$ Stunden | $\Delta$ für ein Sol mit $P_2O_5$-Zusatz in mg | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 0 | 2 | 4 | 8 |
| 18 | 1·72 | 1·67 | 1·23 | 1·20 |
| 44 | 4·65 | 4·84 | 3·80 | 3·42 |
| 70 | 7·66 | 8·30 | 6·89 | 6·16 |
| 91 | 10·08 | 11·10 | 9·23 | 8·55 |
| 141 | 14·78 | 17·16 | 13·56 | 13·61 |
| 190 | 18·25 | 21·45 | 18·50 | 17·52 |
| 238 | 20·88 | 24·93 | 21·87 | 21·03 |
| 474 | 29·75 | 35·66 | 32·12 | 32·45 |
| 573 | 31·94 | 38·34 | 34·39 | 35·59 |
| 668 | 33·31 | 39·74 | 36·27 | 37·06 |
| 1026 | 34·83 | 41·47 | 38·39 | 40·27 |
| 1318 | 34·69 | 40·80 | 38·26 | 41·10 |
| Gehalt an $V_2O_5$ | 0·36 | 0·39 | 0·37 | 0·36 % |

einen grossen Einfluss auf die Alterungsgeschwindigkeit des $V_2O_5$-Sols ausübt. Es genügt, winzige Mengen $As_2O_5$ dem fertigen Sol zuzugeben, um eine starke Verlangsamung, ja überhaupt ein völliges Ausbleiben der Alterung zu erzielen. Dies geht aus Tabelle 2 und Fig. 1 hervor. Es wurde die Arsensäure dem fertigen Sol zugesetzt, und zwar diente zu den Versuchen ein einziges Ausgangssol, das in verschiedene Anteile geteilt worden war. Die Zahlen an den Kurven der Fig. 1 bedeuten die $As_2O_5$-Mengen in Millimol im Liter.

Die Hemmung durch Arsensäure führt zu bestimmten Vorstellungen über die Ursache der Alterung des $V_2O_5$-Sols, mit anderen Worten, sie gibt Auskunft über die Einflüsse, die für die zeitliche Veränderung der Strömungsanisotropie massgebend sind. Eine gerichtete Koagulation[1]), d. h. ein Zusammentreffen länglicher Primärteilchen, ist nicht der Vorgang, der für den zeitlichen Verlauf der Alterung verantwortlich ist. Denn dass $As_2O_5$ in so kleinen Konzentrationen auf die Koagulation einen Einfluss ausüben sollte, ist nach allem, was man sonst weiss, sehr unwahrscheinlich. In der Tat sind die Flockungswerte eines reinen und eines $As_2O_5$-haltigen Sols nicht voneinander verschieden. Ebensowenig wird die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit der Teilchen eines $V_2O_5$-Sols durch den Zusatz von $As_2O_5$ geändert. Bei dem engen Zusammenhang zwischen der Änderung der kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit durch Elektrolyte und ihren Einfluss auf die Koagulation hätte man eine Änderung erwarten müssen, falls es sich um die Beeinflussung einer Koagulation gehandelt

[1]) Zocher, Zeitschr. f. physik. Chemie **98**, 293 (1921).

Tabelle 2. Doppelbrechung $H_3AsO_4$-haltiger $V_2O_5$-Sole. Gehalt an $V_2O_5$ 0·25%. $t = 20°$.

| $t$ Stunden | $\Delta$ für ein Sol mit einem $As_2O_5$-Gehalt (Millimol im Liter) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0·006 | 0·024 | 0·12 | 0·60 |
| 25 | 1·13 | 0·64 | 0·38 | 0·31 | 0·31 |
| 74 | 4·30 | 1·86 | 0·63 | 0·38 | 0·35 |
| 170 | 11·96 | 5·96 | 1·81 | 0·53 | 0·41 |
| 242 | 14·38 | 7·43 | 2·58 | 0·61 | — |
| 313 | 15·80 | 8·84 | 3·21 | 0·71 | 0·52 |
| 410 | 17·61 | 10·78 | 4·16 | 0·95 | 0·58 |
| 720 | 20·04 | 14·11 | 6·05 | 1·26 | 0·60 |

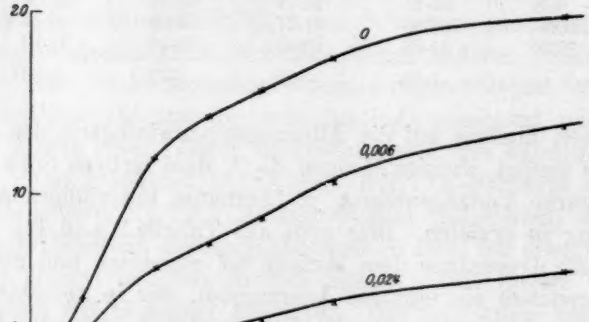


Fig. 1.

hätte. Auch der Zusatz eines Elektrolyten zum alternden Sol, mag es $As_2O_5$ enthalten oder nicht, macht verhältnismässig sehr wenig aus, wie die nachfolgende Tabelle 3 zeigt. Die angewandte $NaCl$-Menge ist etwa die Hälfte der zur sichtbaren Koagulation erforderlichen Menge.

Aus der Tabelle geht hervor, dass die Alterungsgeschwindigkeit anfangs ein wenig erhöht, später ein wenig erniedrigt wird. Der Einfluss ist aber so unbedeutend, dass eine gerichtete Koagulation nicht als der Umstand angesehen werden kann, der den zeitlichen Verlauf bedingt. Eine solche gerichtete Koagulation ist wahrscheinlich vorhanden, aber sie verläuft wohl so rasch, dass sie durch den weiteren Elektrolytzusatz nicht merkbar beschleunigt wird. Vielleicht darf man die anfängliche Beschleunigung als einen derartigen Einfluss des Elektrolyten auf diese gerichtete Koagulation deuten. Die spätere Verzögerung beruht wohl auf einer Verminderung der Beweglichkeit zunächst regellos koagulierter Teilchen.

Tabelle 3. Einfluss von *NaCl* auf die Doppelbrechung von $V_2O_5$-Solen. $t = 20°$.

| $t$ Stunden | $\Delta$ für ein Sol mit | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 0 Millimol $As_2O_5$ im Liter und | | 0·017 Millimol $As_2O_5$ im Liter und | |
| | 0 Millimol *NaCl* im Liter | 2 Millimol *NaCl* im Liter | 0 Millimol *NaCl* im Liter | 2 Millimol *NaCl* im Liter |
| 28 | 2·25 | 2·54 | 1·99 | 2·25 |
| 48 | 6·32 | 7·02 | 3·69 | 4·54 |
| 75 | 11·77 | 11·81 | 5·72 | 6·84 |
| 147 | 22·31 | 20·35 | 10·07 | 11·15 |
| 244 | 31·51 | 27·62 | 15·25 | 15·26 |
| 388 | 40·25 | 35·37 | 21·80 | 20·48 |

Ist aber der Umstand, der in erster Linie die Geschwindigkeit bedingt, keine Koagulation, so wird man vor allem an eine Kristallisation denken. Man kann annehmen, dass sich die sehr kleinen Teilchen im $V_2O_5$-Sol auflösen, und dass sich das gelöste $V_2O_5$ auf grösseren Teilen niederschlägt; das Heranwachsen dieser Teilchen ist es, was man bei diesen Alterungsversuchen verfolgt. Dabei mag noch dahingestellt bleiben, wie weit chemische Vorgänge (Hydratation des $V_2O_5$, Bildung von Polysäuren u. dgl.) hierbei eine Rolle spielen[1]). Der Einfluss der Arsensäure wird dann darauf beruhen, dass sie an der Oberfläche der $V_2O_5$-Teilchen adsorbiert wird und dadurch die Kristallisationsgeschwindigkeit (abgekürzt K. G.) herabsetzt. Dies entspricht der allgemeinen Erfahrung, dass Fremdstoffe die K. G. zu verringern vermögen[2]).

In der Tat lassen sich soweit alle Erfahrungen mit dieser Auffassung in Einklang setzen. Zunächst die schon von Stapelfeldt gefundene Tatsache, dass sich der zeitliche Verlauf des Alterns durch eine Reaktionsgleichung zweiter Ordnung wiedergeben lässt. Nach den Untersuchungen von Marc ist zu erwarten, dass die Auflösung rascher vor sich geht als die Kristallisation[3]). Man verfolgt also die Geschwindigkeit der Kristallisation als die des langsamsten Vorgangs.

---

[1]) Siehe Gessner, Kolloidchem. Beihefte **19**, 213 (1924).

[2]) Siehe hierüber Marc, Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 385 (1908); **67**, 470 (1909); Marc und Wenk, Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 104 (1909); Marc, Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 685 (1910); **75**, 710 (1911).

[3]) Wir vernachlässigen dabei freilich den Umstand, dass bei Marc der sich ausscheidende feste Stoff von vornherein in echter Lösung vorhanden ist, in unseren Versuchen aber nicht.

Marc fand, dass sich deren Verlauf durch eine Reaktionsgleichung zweiter Ordnung wiedergeben lässt

$$\frac{dx}{dt} = k'(a - x)^2. \tag{1}$$

Hier ist $x$ die jeweils auskristallisierende Menge, $a$ die gesamte zur Kristallisation gelangende Menge. Nimmt man beim Altern des $V_2O_5$-Sols an, dass die Doppelbrechung proportional der in den kristallinen Zustand übergehende Menge ist, so hat man $x = s\Delta$ und $a = s\Delta_\infty$, wo $\Delta_\infty$ die schliesslich erreichte Doppelbrechung und $s$ ein Proportionalitätsfaktor ist. Führt man diese Beziehungen in (1) ein und integriert, so erhält man die von Stapelfeldt gefundene Beziehung

$$k = \frac{k'}{s} = \frac{1}{t} \frac{\Delta}{\Delta_x (\Delta_\infty - \Delta)}. \tag{2}$$

Die nachfolgenden Tabellen zeigen, wie weit diese Beziehung für ein $As_2O_5$-freies und ein merklich $As_2O_5$-haltiges Sol gilt[1]). Die angegebenen Doppelbrechungen gelten für eine bestimmte Strömungsgeschwindigkeit von 2·20 cm³/sec. Sofern die Doppelbrechung nicht bei dieser Strömungsgeschwindigkeit gemessen worden war, interpolierte man sie auf Grund von Messungen über die Abhängigkeit der Doppelbrechung von der Strömungsgeschwindigkeit.

Tabelle 4. Geschwindigkeitskonstante der Alterung eines $As_2O_5$-freien $V_2O_5$-Sols. Gehalt an $V_2O_5$ 0·345%. t = 20°. 0 Millimol $As_2O_5$ im Liter. $\Delta_\infty = 45$.

| $t$ Stunden | $\Delta$ | $k \cdot 10^5$ |
|---|---|---|
| 42 | 3·84 | (4·9) |
| 66 | 6·79 | (6·0) |
| 138 | 13·88 | 7·2 |
| 210 | 18·15 | 7·1 |
| 336 | 23·70 | 6·9 |
| 622 | 30·28 | 7·3 |
| 931 | 33·11 | 6·65 |

[1]) Die Tabellen sowie einige Kurven der Fig. 1 zeigen ein anfänglich langsameres Anwachsen der Doppelbrechung als es der Gleichung (2) entspricht. Nach anderen Versuchen, wie auch nach den Messungen Stapelfeldts, beruht dies wohl nur auf einer Unsicherheit bei der Bestimmung der kleinen Werte der Doppelbrechung.

Tabelle 5. Geschwindigkeitskonstante der Alterung eines $As_2O_5$-haltigen $V_2O_5$-Sols. Gehalt an $V_2O_5$ 0·345%. t = 20°. 0·0168 Millimol $As_2O_5$ im Liter. $\Delta_\infty = 45$.

| $t$ Stunden | $\Delta$ | $k \cdot 10^5$ |
|---|---|---|
| 43 | 1·15 | 1·35 |
| 67 | 1·82 | 1·4 |
| 139 | 3·86 | 1·5 |
| 211 | 5·70 | 1·55 |
| 336 | 8·40 | 1·45 |
| 623 | 12·75 | 1·4 |
| 932 | 16·79 | 1·4 |

Bezüglich des Einflusses des $As_2O_5$ liegt es nahe, anzunehmen, dass die Hemmung der K. G. der adsorbierten Menge $As_2O_5$ proportional ist. Die Hemmung wird wohl mit Marc am besten durch den Ausdruck $\ln \frac{k_0}{k}$ wiedergegeben. Hier ist $k_0$ die Geschwindigkeit des Alterns bei Abwesenheit von $As_2O_5$, $k$ die bei einem bestimmten Gehalt des Sols an diesem Stoff. Gilt die gewöhnliche Adsorptionsisotherme, so hat man

$$\ln \frac{k_0}{k} = \varkappa a = \varkappa \alpha c^{\frac{1}{n}} = \varkappa' c^{\frac{1}{n}}. \qquad (3)$$

Hier ist $a$ die adsorbierte Menge, $c$ die Gleichgewichtskonzentration an $As_2O_5$ in der Lösung, $\varkappa$, $\alpha$ und $\frac{1}{n}$ sind Konstanten. Die Gleichung lässt sich nicht einwandfrei prüfen, da die Adsorption der Arsensäure an den $V_2O_5$-Teilchen nicht gemessen wurde. Es wurde versucht, wie weit in erster Annäherung die Gesamtkonzentration der zugesetzten Arsensäure $c_0$ an Stelle der Gleichgewichtskonzentration $c$ gesetzt werden darf. Tatsächlich stimmt die Formel

$$\ln \frac{k_0}{k} = \varkappa' c_0^{\frac{1}{n}} \qquad (4)$$

leidlich (siehe Tabelle 6).

Stapelfeldt hat gefunden, dass die Alterungsgeschwindigkeit eines $V_2O_5$-Sols einen auffallend grossen Temperaturkoeffizienten hat. Er betrug etwa 4 zwischen 20 und 30°. Auch dies ist nicht als Beeinflussung einer Koagulation zu deuten, denn alle neuen Erfahrungen sprechen dafür, dass ein reiner Koagulationsvorgang, der nicht durch andere Einflüsse getrübt ist, der Smoluchowskischen Theorie[1]) ge-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **92**, 129 (1917).

Tabelle 6. Abhängigkeit der Alterungsgeschwindigkeit von dem $As_2O_5$-Gehalt. Gehalt des $V_2O_5$-Sols 0·345%. $t = 20°$. $z' = 1·7366$. $\frac{1}{n} = 0·8511$.

| $c_0$ Millimol im Liter | $k \cdot 10^5$ beob. | $k \cdot 10^5$ ber. |
|---|---|---|
| 0 | 7·0 | — |
| 0·0021 | 5·5 | 5·3 |
| 0·0042 | 4·0 | 4·2 |
| 0·0084 | 2·7 | 2·8 |
| 0·0168 | 1·45 | 1·3 |

horcht und dass dann die Koagulationsgeschwindigkeitskonstante dem Ausdruck $\frac{T}{\eta}$ proportional ist; hier ist $T$ die absolute Temperatur, $\eta$ der Zähigkeitskoeffizient der Flüssigkeit. Eine solche Temperaturabhängigkeit gilt nicht bloss für den Vorgang der raschen Koagulation[1]), sondern auch für den der langsamen[2]). Bei wässerigen Solen hat man also für die Koagulation zwischen 20 und 30° einen Anstieg der Konstanten auf das 1·3 fache. Dagegen könnte eine K. G. wohl einen so grossen Temperaturkoeffizienten zeigen, zumal, wenn wie hier möglicherweise eine starke Änderung der Löslichkeit des auskristallisierenden Stoffes mit der Temperatur vorhanden ist. Bemerkenswert ist jedenfalls, dass auch die Geschwindigkeit des sogenannten Adsorptionsrückgangs an Flocken eines Schwefelsols, der wohl auf einer Kristallisation des Schwefels beruht, einen grossen Temperaturkoeffizienten von 5 hat[3]).

Der Einfluss anderer Stoffe wurde nicht näher untersucht. Arsenige Säure hemmt stark, weil sie vom $V_2O_5$ zu Arsensäure oxydiert wird. Einige Verbindungen des Antimons und Wismuts [$K_2H_2Sb_2O_7$ und $Bi(NO_3)_3$] übten keinen Einfluss aus. Möglicherweise beruht die besondere Rolle der Arsensäure darauf, dass sie mit der Vanadinsäure, die wohl die Oberfläche der $V_2O_5$-Teilchen ausmacht, isomorph ist. Nach Marc[4]) besteht vielfach eine starke Adsorption von Stoffen an Kristallen, die mit ihnen isomorph sind. Eiweissstoffe, wie Gelatine und Serumalbumin, hemmten. Sie verlangsamen auch die K. G. anderer Stoffe.

[1]) Siehe z. B. Lachs und Frl. Goldberg, Kolloidzeitschr. **31**, 116 (1922).
[2]) Freundlich und Basu, Zeitschr. f. physik. Chemie **115**, 203 (1925).
[3]) Freundlich und Hase, Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 417 (1915).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **81**, 641 (1913).

## Zusammenfassung.

1. Die Geschwindigkeit der zeitlichen Änderung der Strömungsdoppelbrechung von $V_2O_5$-Solen wurde quantitativ verfolgt. Es wird dies als Alterung bezeichnet. Arsensäure wirkt schon in kleinen Konzentrationen stark hemmend, während Phosphorsäure ohne Einfluss ist und auch Elektrolyte, wie $NaCl$, nur wenig wirken.

2. Da die Arsensäure im Gegensatz zum $NaCl$ die Koagulation des $V_2O_5$-Sols in keiner Weise beeinflusst, folgt aus (1), dass die Alterungsgeschwindigkeit des $V_2O_5$-Sols im wesentlichen nicht durch eine Koagulation bestimmt wird.

3. Dagegen kann die Alterungsgeschwindigkeit des $V_2O_5$-Sols dadurch bedingt sein, dass sich die kleinsten $V_2O_5$-Teilchen auflösen, und sich der gelöste Stoff auf den grösseren Teilchen niederschlägt. Dieser Kristallisationsvorgang wird von der Arsensäure gehemmt, entsprechend der Erfahrung, dass Fremdstoffe an Oberflächen von Kristallen adsorbiert werden und die Kristallisationsgeschwindigkeit herabsetzen. Die Abhängigkeit von der Arsensäurekonzentration lässt sich in erster Annäherung gemäss der Adsorptionsisotherme berechnen.

4. Im Einklang mit dieser Auffassung der Alterungsgeschwindigkeit des $V_2O_5$-Sols als einer Kristallisationsgeschwindigkeit sind noch die Tatsachen, dass der Vorgang nach einer Gleichung zweiter Ordnung verläuft, und dass er einen grossen Temperaturkoeffizienten hat.

# Über die zeitliche Veränderung der Strömungsdoppelbrechung in Solen mit nichtkugeligen Teilchen.

## II. Das Verhalten des Benzopurpurinsols.

Von

**H. Freundlich und H. Dannenberg.**

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physik. Chemie und Elektrochemie Berlin-Dahlem.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 11. 25.)

Die Ergebnisse der vorangehenden Abhandlung könnten den Eindruck erwecken, als ständen sie im Widerspruch mit Erfahrungen, die man am Benzopurpurinsol gewonnen hat. Bei diesem hat eine Untersuchung von Freundlich, Schuster und Zocher[1]) zu der Auffassung geführt, dass die Doppelbrechung infolge einer Vergrösserung der Kolloidteilchen auftritt, die durch eine Koagulation hervorgerufen ist. Nun sind freilich die Bedingungen für das Auftreten der Doppelbrechung beim Benzopurpurinsol von vornherein recht andere als beim $V_2O_5$-Sol. Immerhin schien es nötig, die früheren Beobachtungen am Benzopurpurinsol durch quantitative Messungen zu ergänzen.

Verdünnte Sole von Benzopurpurin mit Gehalten unter 0·037 %, die man in der Wärme bereitet hat, werden auch in praktisch beliebig langen Zeiten nicht doppelbrechend. Sie werden es aber auf Zusatz von Elektrolyten, und dieser Elektrolyteinfluss hat völlig das Gepräge des Elektrolyteinflusses bei der Koagulation eines negativen hydrophoben Soles. Die Konzentrationen, die nötig sind, um eine gewisse Doppelbrechung zu erzeugen, hängen im wesentlichen von der Natur des Kations ab, der Tatsache entsprechend, dass das Benzopurpurinsol negativ ist. Sie sind um so kleiner, je höher die Wertigkeit des Kations. Stoffe wie Gelatine üben eine Schutzwirkung aus u. a. m. Es sollte also die zeitliche Veränderung der Doppelbrechung auf den Zusatz eines Elektrolyten quantitativ verfolgt werden.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **105**, 119 (1923).

Die Versuchsanordnung entsprach völlig der beim $V_2O_5$-Sol benutzten. Auch hier wurde das Licht der Quecksilberlampe ($\lambda = 546\ \mu\mu$) verwendet. Als Farbstoff diente das Baumwollrot 4 BX[1]) (Badische Anilin- und Sodafabrik). Es wurde durch wiederholtes Waschen mit kaltem Wasser gereinigt. Dann wurden abgewogene Mengen in heissem Wasser gelöst, und zwar betrug der Gehalt der Ausgangslösung 0·025 %. Nach Zusatz der Elektrolytlösung sank er auf 0·0225 %. Die Ergebnisse für verschiedene Konzentrationen *NaCl* finden sich in den nachfolgenden Tabellen und in den Fig. 1a und 1b. Die Elektrolytkonzentration ist die nach dem Verdünnen des Sols, die Temperatur betrug 20°. Die Doppelbrechung ist in Trommelumdrehungen angegeben. Sie ist viel kleiner als beim $V_2O_5$-Sol und negativ. Das Alter $t$ des Sols ist die nach dem Elektrolytzusatz verstrichene Zeit.

In den Figuren 1a und 1b ist $t$ die Abszisse und $\Delta$ die Ordinate. In 1b ist der Anfangsteil der Kurven noch einmal in vergrössertem Massstabe aufgetragen.

## Einfluss der *NaCl*-Konzentration auf die Doppelbrechung des Benzopurpurinsols.

Tabelle 1.
Gehalt an *NaCl* 10 Millimol i. L.

| $t$ (Minuten) | $\Delta$ |
|---|---|
| 10 | 0 |
| 18 | 0 |
| 30 | 0 |
| 65 | — 0·07 |
| 95 | — 0·07 |
| 165 | — 0·07 |
| 250 | — 0·09 |
| 320 | — 0·12 |
| 2940 | — 0·24 |
| 7440 | — 0·31 |
| 8640 | — 0·32 |

Tabelle 2.
Gehalt an *NaCl* 20 Millimol i. L.

| $t$ (Minuten) | $\Delta$ |
|---|---|
| 10 | — 0·25 |
| 15 | — 0·34 |
| 20 | — 0·43 |
| 25 | — 0·45 |
| 45 | — 0·51 |
| 50 | — 0·53 |
| 65 | — 0·61 |
| 120 | — 0·86 |
| 330 | — 0·87 |
| 2880 | — 1·15 |
| 7320 | — 1·23 |
| 8580 | — 1·23 |
| 10200 | — 1·27 |
| 11580 | — 1·25 |

[1]) Die Formel des Farbstoffs ist:

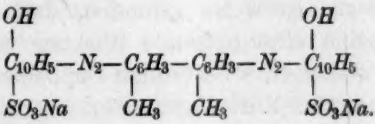

Tabelle 3.
Gehalt an *NaCl* 30 Millimol i. L.

| $t$ (Minuten) | $\Delta$ |
|---|---|
| 5 | — 0·17 |
| 10 | — 0·43 |
| 16 | — 0·81 |
| 20 | — 1·15 |
| 25 | — 1·43 |
| 30 | — 1·50 |
| 35 | — 1·52 |
| 40 | — 1·57 |
| 55 | — 1·59 |
| 60 | — 1·52 |
| 65 | — 1·55 |
| 160 | — 1·55 |
| 2820 | — 2·14 |
| 7260 | — 2·04 |
| 8640 | — 2·03 |
| 10080 | — 2·02 |

Tabelle 4.
Gehalt an *NaCl* 40 Millimol i. L.

| $t$ (Minuten) | $\Delta$ |
|---|---|
| 3 | — 0·06 |
| 6 | — 0·28 |
| 7 | — 0·43 |
| 11 | — 0·95 |
| 15 | — 1·09 |
| 16 | — 1·11 |
| 19 | — 1·13 |
| 31 | — 1·12 |
| 34 | — 1·14 |
| 90 | — 1·23 |
| 1500 | — 2·05 |
| 2940 | — 2·04 |
| 4320 | — 1·95 |
| 5520 | — 1·96 |
| 8520 | — 1·96 |

Tabelle 5.
Gehalt an *NaCl* 50 Millimol i. L.

| $t$ (Minuten) | $\Delta$ |
|---|---|
| 3 | — 0·06 |
| 4 | — 0·15 |
| 7 | — 0·60 |
| 8 | — 0·76 |
| 12 | — 0·78 |
| 13 | — 0·79 |
| 23 | — 0·79 |
| 44 | — 0·90 |
| 47 | — 0·95 |
| 75 | — 1·06 |
| 1500 | — 2·23 |
| 2880 | — 2·22 |
| 4080 | — 2·21 |
| 7080 | — 2·35 |
| 8580 | — 2·35 |
| 10080 | — 2·32 |
| 14580 | — 2·32 |

Tabelle 6.
Gehalt an *NaCl* 60 Millimol i. L.

| $t$ (Minuten) | $\Delta$ |
|---|---|
| 5 | — 0·24 |
| 6 | — 0·25 |
| 10 | — 0·27 |
| 15 | — 0·34 |
| 20 | — 0·42 |
| 45 | — 0·97 |
| 47 | — 0·99 |
| 107 | — 1·79 |
| 165 | — 1·81 |
| 240 | — 1·84 |
| 1620 | — 2·22 |
| 2760 | — 2·22 |
| 5880 | — 2·30 |
| 7260 | — 2·30 |
| 11760 | — 2·25 |
| 12960 | — 2·21 |

Die Kurven scheinen sehr verwickelt, sie bestätigen sich aber gut, wenn man die Messung wiederholt, und sie stehen vorzüglich im Einklang mit den Ergebnissen von Freundlich, Schuster und Zocher. Diese hatten merkwürdigerweise gefunden, dass bei einer gewissen Elektrolytkonzentration eine optimale Wirkung erreicht wurde. Bei 40 Millimol *NaCl* wurde eine bestimmte Doppelbrechung, die an dem Auftreten des sogenannten Wirbelkreuzes erkannt wurde, am raschesten

erreicht (siehe z. B. Tabelle 2, S. 123, der genannten Arbeit). Unsere quantitativen Messungen lassen jetzt dies Verhalten gut verstehen. Man sieht z. B. aus den Tabellen 1—6, dass tatsächlich eine Doppelbrechung

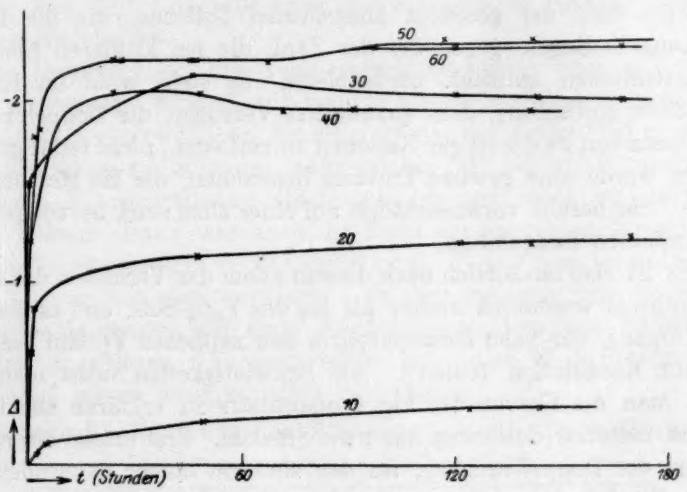


Fig. 1 a.

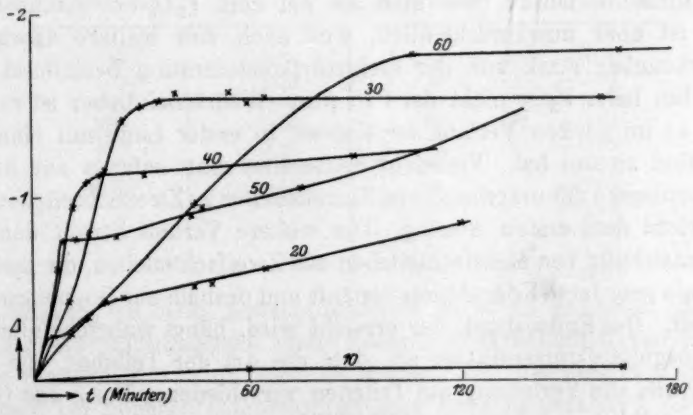


Fig. 1 b.

von etwa einer Trommelumdrehung in einem Sol, das 40 Millimol *NaCl* enthält, in der kürzesten Zeit erreicht wird. Die genannten Forscher erklärten dies Verhalten auf Grund eines Wettbewerbs zwischen einer geordneten und einer ungeordneten Koagulation länglicher Primär-

teilchen, ähnlich wie ihn Haber[1]) zwischen einer Ordnungs- und Häufungsgeschwindigkeit der Moleküle bei der Entstehung von Niederschlägen angenommen hat. Bei höheren Elektrolytkonzentrationen überwiegt die ungeordnete Koagulation über die geordnete und bedingt, dass die Zahl der geordnet koagulierten Teilchen, die die Doppelbrechung bedingen, gegenüber der Zahl, die bei kleineren Elektrolytkonzentrationen entsteht, zurückbleibt. Es steht wohl im Einklang mit dieser Auffassung, dass quantitative Versuche, die Doppelbrechung auf Zusatz von zweiwertigen Kationen zu verfolgen, nicht recht glückten. Immer wurde eine gewisse Trübung beobachtet, die die Messung stark störte. Sie beruht voraussichtlich auf einer allzu stark hervortretenden ungeordneten Koagulation.

Es ist also tatsächlich nach diesem allem das Verhalten des Benzopurpurinsols wesentlich anders als das des $V_2O_5$-Sols, und es lässt sich der Vorgang, der beim Benzopurpurin den zeitlichen Verlauf bestimmt, als eine Koagulation deuten[2]). Auf Schwierigkeiten stösst man aber, wenn man die Kurven der Fig. 1 quantitativ zu erklären sucht. Die Kurven bestehen durchweg aus zwei Stücken. Erst erfolgt ein rascher Anstieg der Doppelbrechung, an den sich ein länger dauerndes langsames Wachsen anschliesst. Man könnte denken, dass der erste Anstieg der Koagulation entspricht, das spätere Anwachsen aber auf einer Kristallisation beruht, wie man sie bei dem $V_2O_5$-Sol gefunden hat. Dies ist aber unwahrscheinlich, weil auch dies weitere Anwachsen unverkennbar stark von der Elektrolytkonzentration beeinflusst wird, und dies beim $V_2O_5$ nicht der Fall war. Wahrscheinlicher ist es, dass man es im ganzen Verlauf der Kurven in erster Linie mit einer Koagulation zu tun hat. Vielleicht beobachtet man anfangs nur das Zusammenlagern der ursprünglichen Einzelteilchen zu Zweifachteilchen; dies entspricht dem ersten Anstieg. Der weitere Verlauf beruht dann auf der Entstehung von Mehrfachteilchen aus Zweifachteilchen, die zum Teil auch als geordnete Koagulation verläuft und deshalb zur Doppelbrechung beiträgt. Der Endzustand, der erreicht wird, hängt wahrscheinlich von der Koagulatorkonzentration ab, d. h. die Art der Teilchen, die überwiegt, und die Verteilung auf Teilchen verschiedener Form und Grösse wird verschieden und von der Elektrolytkonzentration bedingt sein. Ein derartiges Verhalten fand ja Odén[3]) in ausgesprochenem Masse bei

[1]) Ber. d. D. Chem. Ges. **55**, 1717 (1922).

[2]) Der Vollständigkeit halber sei bemerkt, dass beim Benzopurpurinsol die Arsensäure keinen Einfluss ausübt.

[3]) Kolloidzeitschr. **26**, 160 (1920); Ark. f. Kemi, Mineral. och Geolog. **7**, Nr.26 (1920).

der Koagulation von Kaolin- und $BaSO_4$-Suspensionen durch Elektrolyte. Im Einklang mit dieser Auffassung steht es, dass man beim Benzopurpurinsol unter dem Ultramikroskop anfänglich nur eine starke Vermehrung der annähernd kugeligen Teilchen beobachtet; im Verlauf längerer Zeit fällt einem dagegen die zunehmende Bildung lang gestreckter Nadeln auf.

Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit liess sich nicht weiter ausdehnen. Einmal war nur ein kleiner Bereich von Elektrolytkonzentrationen verwendbar; denn bei 0° war der Verlauf bei niedrigen Konzentrationen zu langsam, während bei 30° die bei 0° noch verwendbaren Konzentrationen die Doppelbrechung schon zu stark ansteigen liessen. Dann war auch die Form der Kurven so verschieden, dass ein Vergleich nicht recht möglich war. Bei 0° war der anfänglich starke Anstieg fast ganz verwischt. Es mag genügen, nur die Ergebnisse von Messungen mit einer $NaCl$-Konzentration von 50 Millimol im Liter anzuführen. Versuchsreihen mit einer Konzentration von 70 Millimol waren nicht merklich verschieden.

Tabelle 7. Einfluss der Temperatur auf die zeitliche Änderung der Doppelbrechung.

| t = 0° | | t = 30° | |
|---|---|---|---|
| $t$ (Minuten) | $\Delta$ | $t$ (Minuten) | $\Delta$ |
| 30 | — 0·03 | 2 | — 0·51 |
| 110 | — 0·32 | 5 | — 0·76 |
| 195 | — 0·74 | 8 | — 0·77 |
| 230 | — 1·05 | 13 | — 0·79 |
| 390 | — 1·48 | 18 | — 0·88 |
| 1230 | — 1·48 | 23 | — 0·98 |
| 1800 | — 1·52 | 25 | — 0·99 |
| | | 36 | — 1·24 |
| | | 37 | — 1·28 |
| | | 56 | — 1·70 |
| | | 128 | — 1·70 |

Übrigens ist beim Benzopurpurinsol nicht zu erwarten, dass es die Temperaturabhängigkeit einer Koagulationsgeschwindigkeit in sehr reiner Weise zeigen wird, denn es machen sich bei ihm Peptisationsvorgänge bei höheren Temperaturen sehr stark bemerkbar[1]). Die zum Sieden erhitzten Lösungen zeigen keine Strömungsdoppelbrechung, das Benzopurpurin scheint fast molekular in ihnen gelöst zu sein. Beim Abkühlen tritt die Doppelbrechung wieder auf. Auch die Tatsache, dass die Strömungsdoppelbrechung bei 20° einem höheren Grenzwert

[1]) Freundlich, Schuster und Zocher, loc. cit., S. 96.

zustrebt als bei 30° (vgl. Tabelle 5 und 7), beruht darauf, dass sich bei 30° die Peptisation stärker bemerkbar macht.

Es soll zusammenfassend ein Bild des Verhaltens beider Sole entworfen werden. Beim $V_2O_5$- wie beim Benzopurpurinsol ist der Vorgang, der unmittelbar die Strömungsdoppelbrechung hervorruft, die Parallelordnung langgestreckter Kolloidteilchen. Diese können sowohl homogene Primärteilchen sein wie parallelfaserige Sekundärteilchen. Nach neueren Untersuchungen beruht diese Parallelordnung hauptsächlich auf einer gegenseitigen Beeinflussung der Kolloidteilchen durch Kräfte, die zwischen ihnen wirken und die wahrscheinlich kapillarelektrischer Natur sind. Die zeitliche Veränderung der Sole, die wir verfolgt haben, könnte sowohl die Form und die Grösse der Teilchen, wie diese Kräfte zwischen ihnen betreffen. Beim $V_2O_5$- wie beim Benzopurpurinsol scheint es auf die Form und Grösse der Teilchen anzukommen, aber in etwas verschiedener Weise. Die beim $V_2O_5$-Sol von vornherein vorhandenen Teilchen sind zu klein, um eine Doppelbrechung zu geben; sie wachsen im Laufe der Zeit infolge einer Kristallisation zu grösseren homogenen Teilchen heran, die infolge einer raschen geordneten Koagulation parallelfaserige Sekundärteilchen bilden. Diese Parallelordnung bedingt dann bei der Strömung die Doppelbrechung. Der für den zeitlichen Verlauf massgebende Vorgang ist also eine Kristallisation. Beim Benzopurpurinsol dagegen sind wohl solche länglichen Primärteilchen von vornherein vorhanden. Sie entstehen voraussichtlich schon bei der Abkühlung der heissen Lösung auf Zimmertemperatur. Aber sie bilden nicht ohne weiteres parallelfaserige Sekundärteilchen infolge einer von selbst verlaufenden geordneten Koagulation. Diese tritt erst nach Zusatz einer geeigneten Menge eines Elektrolyten ein. Der zeitlich massgebende Vorgang ist also hier eine geordnete Koagulation. Der Endzustand, die Bildung der parallelfaserigen Sekundärteilchen, ist aber in beiden Fällen der gleiche oder doch sehr ähnlich[1]).

Auch andere Erfahrungen lehren, dass man beim Altern kolloider Gebilde sowohl mit einer Veränderung infolge von Kristallisation rechnen muss, wie mit einer Veränderung infolge von Koagulation. So hat O. Hahn[2]) die Veränderung der Grenzflächenausdehnung der dispersen

[1]) Diese Auffassung fusst vor allem auf den Beobachtungen von Zocher [Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **147**, 91 (1925)]. Er konnte spontan sich bildende anisotrope Strukturen beim $V_2O_5$-Sol ebensogut wie beim Benzopurpurinsol nachweisen.

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **29**, 189 (1923); Naturwissenschaften **12**, 1140 (1924); Lieb. Ann. **440**, 121 (1924).

Phase in Gelen von Oxyden beim Eintrocknen, Erhitzen usw. mit Hilfe seines Emanationsverfahrens untersucht. Er unterschied zwischen einer reversiblen Veränderung, bei der das ursprüngliche Emanationsvermögen beim Anfeuchten des eingetrockneten Gels wieder auftrat und die z. B. beim $Fe_2O_3$-Gel vorhanden war, von einer irreversiblen, die sich z. B. beim Nickeloxydgel bemerkbar machte. Die reversible Veränderung möchte man einer Koagulation zuordnen, die irreversible einer Kristallisation. Auch die Gele, die sich aus $Fe_2O_3$-Solen verschiedenen Alters herstellen liessen, zeigten eine irreversible Veränderung, als wären die Teilchen, aus denen sie bestanden, mit wachsendem Alter zu immer grösseren Kristallen herangewachsen.

## Zusammenfassung.

1. Es wurde die zeitliche Veränderung der Doppelbrechung von verdünnten Benzopurpurinsolen auf Zusatz von Elektrolyten, namentlich von $NaCl$ in verschiedener Konzentration, quantitativ verfolgt.

2. Der zeitliche Verlauf der Kurven war merklich anders als beim $V_2O_5$-Sol und liess sich am besten als eine geordnete Koagulation deuten. Die Ergebnisse standen in gutem Einklang mit früheren Erfahrungen von Freundlich, Schuster und Zocher. Sie bestätigten insbesondere das Auftreten einer maximalen Geschwindigkeit bei einer mittleren Elektrolytkonzentration.

# Über Dielektrizitätskonstanten von Elektrolytlösungen.

## Antwort auf Bemerkungen in einer Arbeit der Herren Walden, Ulich und Werner.

Von

**R. T. Lattey.**

(Eingegangen am 17. 10. 25.)

Auf S. 180 des Bandes 115 dieser Zeitschrift haben die oben genannten Autoren Äusserungen gemacht über die von mir verwendete Methode zur Bestimmung der DK von Elektrolytlösungen. Als Antwort darauf möchte ich folgendes bemerken. Es wird erwähnt, dass die von mir benutzte Form des Erregerkreises nicht angegeben ist. In der Tat ist sie die, welche von den Herren Gill und Morrell[1]) entworfen wurde. Herr Walden ist in der günstigen Lage, einen Erregerkreis verwenden zu können, der eine ungefähr zehnmal grössere Frequenz liefert als diejenige, die mir 1921, als ich mit dieser Arbeit beschäftigt war, zur Verfügung stand.

Weiter machen die Herren Walden, Ulich und Werner die Bemerkung, dass ich eine „Rechnung durchgeführt habe, die sie aber nicht befriedigen könne“ (S. 197). Mir scheint es andererseits, dass auf S. 198 ihrer Schrift ein zweifelloser Fehler vorliegt. Bei der Integration von

$$LC\varphi'' + \left(RC + \frac{L}{W}\right)\varphi' + \left(1 + \frac{R}{W}\right)\varphi = -E \sin \omega t \qquad (1)$$

wird am Anfang behauptet, dass $1 + \frac{R}{W} \cong 1$. Dies ist jedoch gleichbedeutend mit der algebraischen Behauptung, dass $\frac{R}{W}$ vernachlässigt werden kann; wird daher eine auf diese Annahme gegründete Formel verwendet, um arithmetisch zu beweisen, dass der Einfluss von $W$ geringer ist, wie man ursprünglich vermutete, so gelangt man selbstverständlich zu Ergebnissen, die den Einfluss von $W$ abgeschwächt erscheinen lassen.

[1]) Phil. Mag. Juli 1922 und Februar 1925.

Die vollständige Lösung der Gleichung (1) enthält Glieder mit dem Faktor $e^{-\left(\frac{R}{2L}+\frac{1}{2WC}\right)t}$, die rasch abnehmen und bei wachsendem $t$ vernachlässigt werden können. Es sind nur diese Glieder, die die Herren Walden, Ulich und Werner in Betracht genommen haben! Wirklich ist es daher nur nötig, die übrigen Glieder zu berücksichtigen; so dürfen wir schreiben

$$\varphi\left[\left(\omega^2 LC-1-\frac{R}{W}\right)^2+\omega^2\left(RC+\frac{L}{W}\right)^2\right]$$
$$=E\left[\left(p^2LC-1-\frac{R}{W}\right)\sin\omega t+p\left(RC+\frac{L}{W}\right)\cos\omega t\right].$$

Daher

$$i_1=\frac{\varphi}{W}+K\varphi'$$
$$=\frac{E\left[\left(1+\frac{R}{W}+\omega^2C^2RW\right)\sin\omega t-p\left(\frac{L}{W}-CW+\omega^2C^2LW\right)\cos\omega t\right]}{\left[\left(1+\frac{R}{W}-\omega^2LC\right)^2+\omega^2\left(RC+\frac{L}{W}\right)^2\right]W}.$$

Ist der Erregerkreis gestimmt, wird die Wurzel des mittleren Quadrats von $i_1$ ein Maximum, also

$$\frac{L}{W}-CW+\omega^2C^2LW=0.$$

Woraus folgt: $C=\dfrac{\left\{1+\left(1-4\,\omega^2\dfrac{L^2}{W^2}\right)^{1/2}\right\}}{2\,\omega^2L}$.

Werden die Beobachtungen gemacht, indem man zunächst den Kreis bestimmt mittels der Kapazität $C_0$, für welche $W$ unendlich gross ist, so wird $C_0=\dfrac{1}{\omega^2L}$. Ersetzt man dann den Kondensator durch einen, der vollkommen isoliert ist, wobei die Periode jedoch konstant gehalten wird, so erhält man

$$C=\frac{C_0}{2}\left\{1+\left(1-\frac{4\,L}{C_0W^2}\right)^{1/2}\right\}.$$

Der Maximumwert von $i_1$ wird alsdann

$$\frac{E}{\left(R+\dfrac{L}{CW}\right)}.$$

Folgende Tabelle wurde aufgestellt unter Benutzung der von Herrn Walden angegebenen numerischen Werten von $L$ ($10^{-6}$ Henry), $C$

($5{\cdot}55 \cdot 10^{-12}$ Farad) und $W$. Spalte I enthält die Werte von $W$; Spalte II gibt $100\,\frac{(C_0 - C)}{C_0}$ an, deren Werte aus Gleichung (11) berechnet worden sind; Spalte III enthält die entsprechenden von Herrn Walden zitierten Werte; Spalte IV das Verhältnis der Werte von $i_1$, wenn $W$ in dem Kreis enthalten ist, zu deren Werten, wenn ein gut isolierender Kondensator benutzt wird (wobei wir $R = 2$ Ohm nehmen).

| $W$ (I) | (II) | (III) | (IV) |
|---|---|---|---|
| $10^5$ | $2 \cdot 10^{-3}$ | $1{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$ | 0·525 |
| $10^4$ | 0·18 | 0·05 | 0·1 |
| $5 \cdot 10^3$ | 0·725 | 0·19 | 0·052 |
| $2 \cdot 10^3$ | 4·73 | 1·17 | 0·021 |
| $1{\cdot}25 \cdot 10^3$ | 13·30 | 3·01 | 0·012 |
| $10^3$ | 23·59 | 4·86 | 0·0074 |

Was den prozentualen Fehler, der aus Spalte II erhellt, anlangt, so darf man nicht vergessen, dass er bei der Bestimmung der DK einer Lösung weit bedeutender werden wird, da der mit Flüssigkeit gefüllte Kondensator nur einen Teil von $C$ ausmacht.

Die Zahlen der Spalte IV lassen die grossen Schwierigkeiten erkennen, die bei der experimentellen Bestimmung von $C$ zu erwarten sind, da der Maximumstrom sehr klein sein wird, wenn $W$ selbst nicht klein ist. Ferner findet man, dass, wenn $W$ nicht kleine Werte hat, der Einfluss von verhältnismässig grossen Änderungen in $C$ von geringer Wirkung auf die Werte vom $i_1$ wird (und das Maximum lässt sich demgemäss schwer feststellen).

Aus diesen Gründen sehe ich mich gezwungen, auf meinem Standpunkt zu verharren, dass die Herren Walden, Ulich und Werner sich im Irrtum befinden.

# Erwiderung auf die vorstehende Mitteilung von Herrn Lattey.

Von

**Walden, Ulich und Werner.**

(Eingegangen am 16. 11. 25.)

Wir sind Herrn Lattey sehr dankbar, dass er die genaue Lösung der Gleichungen gibt, die wir nur in 1. Näherung behandelt haben, sowie auch für die Hinweise auf die nach seiner Arbeit (1921) erfolgten Veröffentlichungen anderer Forscher über den von ihm benutzten Erregerkreis. Unsere Bemerkung über Herrn Latteys frühere Rechnung findet ihre Erklärung darin, dass sie auf unsere speziellen Verhältnisse nicht angewendet werden konnte, während wir auf dem von uns eingeschlagenen Wege leicht zu einer brauchbaren Korrekturformel gelangten. An der Richtigkeit seiner Rechnung wollten wir jedoch keinen Zweifel äussern.

Wie verhältnismässig gute Näherungswerte unsere Rechnung geliefert hat, lehrt ein Vergleich, der nach Herrn Latteys und nach unserer Formel berechneten prozentualen Korrekturen, wobei wir uns nur auf das tatsächlich in Frage kommende Gebiet beschränken:

| $W$ | Korrektur nach | |
|---|---|---|
| | Lattey | Walden, Ulich und Werner |
| $10^5$ | 0·002 | 0·001[1] |
| $10^4$ | 0·18 | 0·05 |
| $5 \cdot 10^3$ | 0·725 | 0·19 |

Auch die nach Herrn Latteys Formel berechneten Korrekturen bleiben innerhalb der Fehlergrenzen, die wegen der rasch wachsenden Dämpfung bei steigender Leitfähigkeit sehr zunehmen. Wir

[1]) Der erste Wert in Tabelle 5 unserer Arbeit, Zeitschr. f. physik. Chemie **115**, 200 (1925), ist durch ein Versehen entstellt. Es ist dort und also auch in Herrn Latteys Tabelle (Spalte 3) statt $1{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$ zu setzen: $1 \cdot 10^{-3}$.

haben nachstehend unsere Messungen an *KCl* in Wasser[1]) dazu verwendet, um einen Überblick über die Korrekturen und die Fehlergrenzen der Messung zu geben. Es sind aufgeführt: in Spalte 1 die Verdünnungen $v$ in Liter/Mol, in Spalte 2 die gefundenen DK, in Spalte 3 der mittlere Fehler dieser Werte in DK-Einheiten, in Spalte 4 der Widerstand $W$ im Messgefäss, in Spalte 5 die Korrektur in DK-Einheiten nach Lattey, in Spalte 6 die Korrektur in DK-Einheiten nach unserer eigenen Annäherungsformel.

| $v$ | DK (unkorrigiert) | Mittlerer Fehler in DK-Einheiten | $W$ | Korrektur in DK-Einheiten nach | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Lattey | Walden, Ulich und Werner |
| $\infty$ | 80·50 | $\pm$ 0·06 | $1{\cdot}6 \cdot 10^6$ | 0 | 0 |
| 5260 | 80·20 | $\pm$ 0·06 | $6 \cdot 10^4$ | 0 | 0 |
| 2700 | 80·05 | $\pm$ 0·06 | $4{\cdot}7 \cdot 10^4$ | 0 | 0 |
| 1850 | 79·60 | $\pm$ 0·08 | $2{\cdot}3 \cdot 10^4$ | — 0·03 | 0 |
| 1250 | 79·20 | $\pm$ 0·2 | $1{\cdot}6 \cdot 10^4$ | — 0·09 | — 0·03 |
| 675 | 78·10 | $\pm$ 0·4 | $0{\cdot}85 \cdot 10^4$ | — 0·3 | — 0·09 |

Bei der Ausrechnung der Korrekturen ist berücksichtigt, dass etwa $^2/_3$ der Gesamtkapazität im Flüssigkeitskondensator lag.

Man sieht aus obiger Zusammenstellung, dass die Anbringung von Herrn Latteys Korrektur die DK sogar der konzentriertesten Lösung nur etwa von 78·1 auf 77·8 senken würde, während die DK in diesem Falle selbst nur auf etwa $\pm$ 0·4 DK-Einheiten genau zu veranschlagen ist. Es wird also durch Herrn Latteys Korrektur auch im ungünstigsten Fall an den von uns früher mitgeteilten Dielektrizitätskonstanten von Elektrolytlösungen nichts Wesentliches geändert. Sollte es uns fernerhin gelingen, die Genauigkeit unserer Messungen zu steigern, dann könnte die Korrektur von einiger Bedeutung werden.

Wie minimal der Einfluss von Herrn Latteys Korrektur bei den andern Messreihen wird, zeige folgende Zusammenstellung. Hier ist für einige der konzentriertesten Lösungen von Tetrapropylammoniumjodid in Chloroform, die wir gemessen haben[2]), der nach Herrn Lattey korrigierte Wert den von uns früher mitgeteilten unkorrigierten Zahlen gegenübergestellt. Es lag hier nur etwa $^1/_{10}$ der Gesamtkapazität im Flüssigkeitskondensator. Abzulesen waren noch 0·005 DK-Einheiten.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **116**, 280 (1925).

[2]) Siehe Zeitschr. f. physik. Chemie **116**, 266 (1925).

| $v$ | $W$ | DK unkorrigiert | DK nach Anbringung von Herrn Latteys Korrektur |
|---|---|---|---|
| | Aus Messreihe 2: | | |
| $\infty$ | $\sim\infty$ | 4·95 | 4·95 |
| 507 | $6 \cdot 10^5$ | 5·09 | 5·09 |
| 122 | $1{\cdot}3 \cdot 10^5$ | 5·17 | 5·17 |
| 49·6 | $3{\cdot}3 \cdot 10^4$ | 5·90 | 5·90 |
| 36·6 | $2{\cdot}1 \cdot 10^4$ | 6·00 | $5{\cdot}99_5$ |
| 29·6 | $1{\cdot}5 \cdot 10^4$ | 6·42 | 6·41 |
| 19·5 | $0{\cdot}7 \cdot 10^4$ | 6·86 | 6·81 |
| | Aus Messreihe 4: | | |
| 144 | $1{\cdot}7 \cdot 10^5$ | 5·21 | 5·21 |
| 81·5 | $7{\cdot}3 \cdot 10^4$ | 5·42 | 5·42 |

Man sieht aus dieser Gegenüberstellung, wie vollständig irrig es wäre annehmen zu wollen, die Zunahme der DK längs der „aufsteigenden Äste" könnte etwa durch den Einfluss der Leitfähigkeit erklärt werden. Dass dies ganz ausgeschlossen ist, erkennt man rein qualitativ und unabhängig von jeder Berechnung schon daraus, dass die von uns gemessenen konzentriertesten Lösungen je nach der Art des Lösungsmittels bald Zunahmen, bald Abnahmen der DK aufweisen, obwohl sie alle nahezu gleiche Leitfähigkeiten ($W \sim 10^4$ Ohm, der Grenze der Messbarkeit entsprechend) ergaben. Auch erhielten wir für gleiche Lösungen in verschiedenen Gefässen, also bei wechselndem $W$, gleiche DK.

Aus diesen Gründen scheint es uns ohne Wichtigkeit, über die Berechtigung der bei unserer Rechnung gemachten Vereinfachungen ausführlich zu diskutieren. Nur soviel sei gesagt, dass die Dämpfungseigenschaften eines Schwingungskreises auch bei aufgezwungenen Schwingungen im Resonanzfall eine Rolle spielen und daher zu einer angenäherten Beschreibung der dann auftretenden Erscheinungen wohl geeignet sind. Damit fällt der (formal zwar richtige) Einwand Herrn Latteys, dass die von uns berücksichtigten Glieder in der exakten Lösung nur als zeitlich verklingend erscheinen.

Jedenfalls ist es uns gelungen, auf zwei Wegen, nämlich durch eine Annäherungsrechnung und durch eine Experimentaluntersuchung[1])

[1]) Vgl. S. 201 unserer Arbeit, ausführlicher Bericht darüber in der Dissertation von O. Werner, Rostock 1925.

den Nachweis zu führen, dass bei unserer Methode der Einfluss der Leitfähigkeit des Dielektrikums auf die Ablesung im allgemeinen zu vernachlässigen klein bleibt. Gerade dieser Punkt scheint uns von ausschlaggebender Bedeutung für die Bewertung unserer Resultate zu sein; wäre nämlich eine erhebliche Korrektur notwendig, so würde auch die beste Formel wenig nützen, da die in sie einzusetzenden Grössen nur schwierig genau zu ermitteln sind, und auf jeden Fall noch Vernachlässigungen zurückbleiben (Quasistationarität; verschwindende Rückwirkung auf den Erregerkreis).

Wir können daher Herrn Latteys Schlussatz, dass wir uns im Irrtum befänden, nicht als berechtigt ansehen.

Bemerkenswert ist, dass durch Herrn Latteys Rechnung die von uns mitgeteilten Messresultate eine wertvolle Stütze erhalten haben.

# Der Einfluss optischer Eigenschaften auf die Dickenmessung von Anlaufschichten.

Von

**Gerhard Jung.**

(Mit 12 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 19. 10. 25.)

1. Von Tammann und seinen Schülern[1]) ist die Beobachtung der Farben dünner Blättchen benutzt worden, um die Verdickungsgeschwindigkeit der Reaktionsschichten zu messen, die sich beim Überleiten chemisch wirksamer Gase über polierte Metallplatten bilden. Dabei wird die nach Newton benannte Skala der von einem Medium in sehr dünner Schicht reflektierten Interferenzfarben benutzt. Die Dickenzunahme der Schichten in Abhängigkeit vom Gasdruck und der Temperatur wird dadurch bestimmt, dass die Dicken „äquivalenter Luftschichten" $y$, d. h. derjenigen Luftschichten, welche dieselben Interferenzfarben hervorrufen würden, als Funktion der Zeit $t$ dargestellt werden. Dabei ergibt sich für das „Anlaufen" von $Ag$ in $Cl_2$-, $Br_2$- und $J_2$-haltigem Luftstrom das Gesetz

$$y^2 = 2pt, \tag{1}$$

wo $p$ eine Konstante ist (vgl. Fig. 1). Dasselbe Gesetz gilt auch beim Anlaufen von $Cu$ in Halogenen. Die Anlaufgeschwindigkeit ist also der jeweiligen Dicke $y$ umgekehrt proportional: $\frac{dy}{dt} = \frac{p}{y}$, mit anderen Worten, der Anlauf vollzieht sich nach dem Gesetz der Hydrodiffusion, wie man auch erwarten sollte. Dagegen geht die Bildung von Oxydschichten nach dem Exponentialgesetz

$$t = a \cdot e^{by} - a \tag{2}$$

vor sich. Hier bedeutet $a + t$ die Einwirkungszeit des Sauerstoffs, $y$ die Schichtdicke, $b$ eine Konstante und $a$ diejenige Zeit, während

[1]) Tammann und Köster, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **111**, 78 (1920); Tammann und Schröder, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **128**, 179 (1923); **121**, 222 (1922); Tammann und Bredemeier, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **136**, 337 (1924); Tammann und Marais, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **135**, 137 (1924).

welcher die Dicke der Anlaufschicht $y$ gleich Null ist. [Bei Zeiten, die kleiner als $a$ sind, nimmt nämlich $y$ nach (2) negative Dicken an.] Es ist bisher noch nicht gelungen, für die Form des Gesetzes (2) eine Erklärung zu geben. Besonders merkwürdig ist, dass bei einigen jener Vorgänge, die das exponentielle Gesetz (2) befolgen, Anomalien auftreten von der Art, dass die Dicke der Anlaufschicht, nachdem sie ein gewisses Mass überschritten hat, plötzlich schneller zunimmt. Die folgenden Fig. 1, 2, 3 und 4 geben Beispiele verschiedener Typen von Anlaufvorgängen.

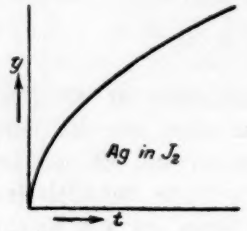

Fig. 1.

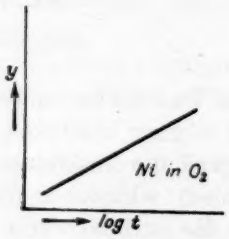

Fig. 2.

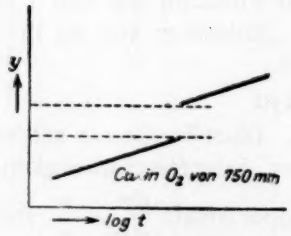

Fig. 3.

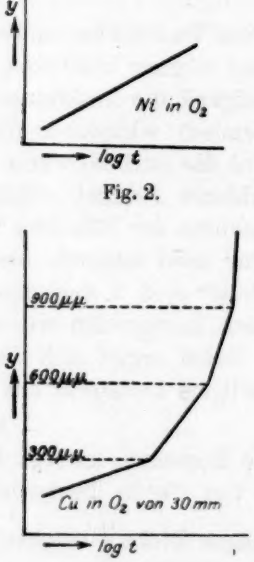

Fig. 4.

Die Fig. 2, 3 und 4 zeigen verschiedene Beispiele des exponentiellen Anlaufs, es ist $y$ als Funktion des Logarithmus der Zeit $t$, nämlich $y = \frac{\ln(t+a) - \ln a}{b}$ eingetragen. In dem Falle, der in Fig. 3 gezeichnet ist, liess sich die Dickenzunahme in einem gewissen Intervall überhaupt nicht feststellen. Nachdem das Purpur 2. Ordnung (287 $\mu\mu$ äquivalente Luftschichtdicke) wenig überschritten war, schlug die Farbe in ein helles Grau um, aus dem sich erst das Gelb 2. Ordnung (435 $\mu\mu$ äquivalente Luftschichtdicke) wieder unverschleiert ent-

wickelte. Im Falle Fig. 4 scheint die Anlaufgeschwindigkeit bei 300 $\mu\mu$, bei 600 $\mu\mu$ und dann wieder bei 900 $\mu\mu$ plötzlich stark anzuwachsen. Die Annahme, dass sich in der Schicht, nachdem sie die Dicke von 300 $\mu\mu$ erreicht hat, Zentren einer neuen, stabileren Phase bilden, ist wenig wahrscheinlich, zumal Tammann und Marais (loc. cit.) bei der Reduktion einer keilförmigen Anlaufschicht bei denselben Dicken ebenfalls diese sprunghaften Änderungen erhielten. Es müsste sich also hier aus einer stabileren Phase eine instabilere gebildet haben.

2. Viel aussichtsreicher scheint es, den Grund dieser Anomalien in optischen Eigenschaften zu suchen. Zunächst sei kurz an die Formeln erinnert, aus denen man das Auftreten der Newtonschen Farben ablesen kann und an die Voraussetzungen, unter denen diese Formeln gelten. Es sei $O$ (Fig. 5) das obere Medium (Luft), aus dem die Lichtstrahlen $I$ und $II$ einfallen, $M$ das Medium des dünnen Blättchens und $U$ die Unterlage. Der optische Gangunterschied $\delta'$ der beiden Strahlen $I$ und $II$ im Punkte $C$ ist, nachdem $I$ das Blättchen hin und zurück durchlaufen hat

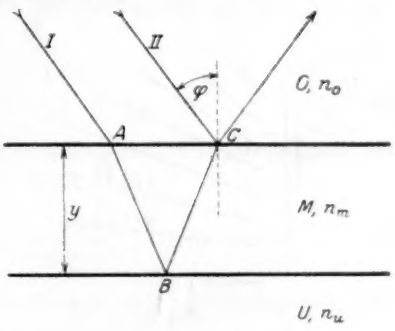

Fig. 5.

$$\delta' = \frac{2y}{\lambda} \cdot \sqrt{n_m^2 - \sin^2\varphi}\,.$$

Hier ist $y$ die Schichtdicke, $\lambda$ die Wellenlänge der Strahlen in Luft, $n_m$ der zu $\lambda$ gehörige Brechungsindex der Anlaufschicht und $\varphi$ der Einfallswinkel. [Der Brechungsindex $n$ von $O$ (Luft) ist hier und im folgenden stets gleich 1 gesetzt.] Dieser Ausdruck für $\delta'$ muss aber noch korrigiert werden, denn bei Reflexion eines Lichtstrahls beim Übergang von einem optisch dünneren zu einem optisch dichteren Medium tritt Phasenumkehr ein, d. h. es geht eine halbe Wellenlänge verloren. (Young hatte die Phasenverschiebung von einer halben Periode als Hypothese ad hoc erfinden müssen, um die Newtonschen Ringe erklären zu können. Aus der elektromagnetischen Lichttheorie ergibt sich der Verlust von $\frac{\lambda}{2}$ ohne besondere Annahme.) Ist z. B. $n_m < n_u$, so geht in $B$ $\frac{\lambda}{2}$ verloren und der wahre Gangunterschied in $C$ ist $\delta = \delta' + \frac{1}{2}$, ist $n_m > n_o$, so geht bei Reflexion von $II$ in $C$ $\frac{\lambda}{2}$ verloren, dann ist $\delta = \delta' - \frac{1}{2}$. Grenzt also das dünne Blättchen $M$

oben und unten an dasselbe Medium, oder doch an solche Medien, die entweder beide optisch dünner oder beide optisch dichter sind als $M$, so ist

$$\delta = \delta' + \frac{1}{2} = \frac{2y \cdot \sqrt{n_m^2 - \sin^2\varphi}}{\lambda} + \frac{1}{2}.$$

(Da es nur auf ganze Wellenlängenunterschiede ankommt, ist es gleichbedeutend, ob man $\delta = \delta' + \frac{1}{2}$ oder $\delta = \delta' - \frac{1}{2}$ schreibt.) Nur für diesen Fall gilt die Newtonsche Skala. Die Strahlen *I* und *II* löschen sich durch Interferenz aus, wenn $\delta = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2} \ldots$ ist, d. h. wenn

$$\delta' = \frac{2y\sqrt{n_m^2 - \sin^2\varphi}}{\lambda} = 0, 1, 2, 3 \ldots \qquad (3)$$

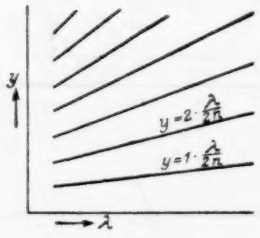


Fig. 6.

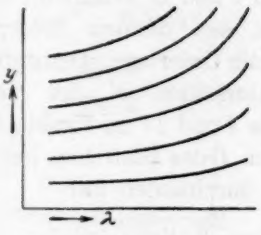


Fig. 7.

ist. Licht der Wellenlänge $\lambda$ fehlt also im Spektrum des reflektierten Lichts, wenn die Dicke

$$y = \delta' \cdot \frac{\lambda}{2\sqrt{n_m^2 - \sin^2\varphi}} \quad (\delta' = 0, 1, 2, 3 \ldots) \text{ ist}^1). \qquad (4)$$

3. Es sei nunmehr $n_m$ nicht mit der Wellenlänge veränderlich und ausserdem $n_m > 1$ sowie für alle $\lambda$ $n_m > u_u$. Dann kann man leicht die zu erwartenden Farberscheinungen an dem Diagramm (Fig. 6) ablesen. Als Ordinate sind die Schichtdicken, als Abszisse die Wellenlängen aufgetragen. Eine Parallele zur Abszissenachse im Abstand $y$ von ihr schneidet die Geradenschar — die „Auslöschungskurven" — $y = \delta' \cdot \frac{\lambda}{2n_m}$ ($\varphi$ ist der Einfachheit halber gleich 0 gesetzt) in Punkten, welche diejenigen Wellenlängen angeben, die bei der Dicke $y$ und

[1]) Die Berücksichtigung des Zusammenwirkens von mehr als zwei Strahlen ändert das qualitative Resultat (4) nicht, sondern beeinflusst nur die Berechnung der Intensitäten der reflektierten Wellen.

senkrechter Inzidenz ausgelöscht werden. Die Neigung der Geraden $y = 2 \cdot \frac{\lambda}{2n}$, nämlich $\frac{dy}{d\lambda} = \frac{1}{n}$, gibt den reziproken Wert des Brechungsexponenten der Schicht an, je $\frac{\text{grösser}}{\text{kleiner}}$ dieser, um so $\frac{\text{flacher}}{\text{steiler}}$ ist die Gerade.

Aus diesen Überlegungen folgt sofort das Bild für den Fall, dass das Medium $M$ eine merkliche Dispersion besitzt. Für alle $\lambda$ soll aber trotzdem stets $n_m > n_u$ bleiben. Dann erhält man Fig. 7. Die Dispersion $M$ ist hier normal angenommen, d. h. $n_m = f(\lambda)$ nimmt mit wachsender Wellenlänge ab, $\frac{dy}{d\lambda}$ also zu.

Ist aber — im Gegensatz zu den bisher besprochenen Fällen — für alle Wellenlängen $n_m < n_u$ (neben der Bedingung $n_m > 1$), so ergibt sich statt der Gleichung (3)

$$\delta' = \frac{2y\sqrt{n_m^2 - \sin^2\varphi}}{\lambda} = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2} \cdots, \tag{5}$$

denn nunmehr wird sowohl in $A$ als auch in $C$ Phasenumkehr erfolgen, d. h. aber $\lambda$ wird ausgelöscht, wenn

$$y = \delta' \cdot \frac{\lambda}{2\sqrt{n_m^2 - \sin^2\varphi}}, \tag{6}$$

wo jetzt $\delta' = \frac{1}{2}, \frac{3}{2} \cdots$ ist. Geht man nun noch zugleich von der Voraussetzung ab, dass für alle Wellenlängen das untere Medium dichter als das Blättchenmedium ist, d. h. nimmt man an, dass für gewisse Wellenlängen $n_m < n_u$, für die anderen aber $n_m > n_u$ ist, so erhält man das Diagramm Fig. 8. Unten sind die Dispersionskurven von $n_m$ und $n_u$ gezeichnet, die sich bei $\lambda = \lambda'$ überschneiden. Dementsprechend ist der Verlauf der Auslöschungskurven für die Wellenlängen $\lambda < \lambda'$ wie in Fig. 7, für die grösseren Wellenlängen sind jedoch die (gestrichelt gezeichneten) Fortsetzungen um $\frac{\lambda}{4n}$ nach unten gerückt. Lässt man die Schichtdicke von $y = 0$ anwachsen, so werden zunächst die normalen Farben erscheinen, bis die Dicke $y_1$ erreicht ist. Bei weiterem Wachsen machen sich die nach unten gerückten Verlängerungen der Auslöschungskurven bemerkbar. Im Dickenintervall $y_1$ bis $y_2$ werden also stets zwei Wellenlängen ganz ausgelöscht, was sich in anomalen Farben zeigen wird, d. h. solchen, die man an dieser Stelle nicht erwarten sollte, bzw. solchen, die in der Newtonschen Skala überhaupt nicht vorkommen. Eine solche anomale Farbe kann

auch Grau sein, nämlich dann, wenn gerade zwei komplementäre Farben im Gebiet $y_1 y_2$ ausgelöscht werden. Bei weiterem Wachsen werden dann Wellenlängen ausgelöscht, die normalerweise erst bei viel grösseren Dicken im Spektrum des reflektierten Lichts fehlen sollten, es treten also die entsprechenden Interferenzfarben viel zu früh auf. Die Farberscheinungen sind natürlich ganz von der Lage der Kurven, d. h. von den optischen Konstanten der Medien $M$ und $U$, vor allem dem Brechungsindex von $M$ abhängig. Wird $n_m$ in dem Gebiet, wo sich die Dispersionskurven überschneiden, schnell kleiner, so steigen die Auslöschungskurven hier stark und das Gebiet $y_1 y_2$ wird kleiner. Aber die auf die anomalen Farben folgenden Farben treten nicht nur zu früh auf — was den Eindruck einer sprunghaften Dickenänderung hervorrufen muss — sondern es muss auch die Wachstumsgeschwindigkeit der Schicht scheinbar zunehmen. Denn das Kurvenstück $op$ ist nicht parallel nach unten verschoben, sondern auch flacher, die Neigung ist von $\frac{1}{2n}$ auf $\frac{1}{4n}$ gefallen. Es muss also eine Parallele zur Abszissenachse, die mit einer der anfänglichen Anlaufgeschwindigkeit entsprechenden Geschwindigkeit von $y = 0$ an nach oben verschoben wird, das Kurvenstück $o' p'$ schneller durchlaufen, als sie die Kurve $op$ durchlaufen würde.

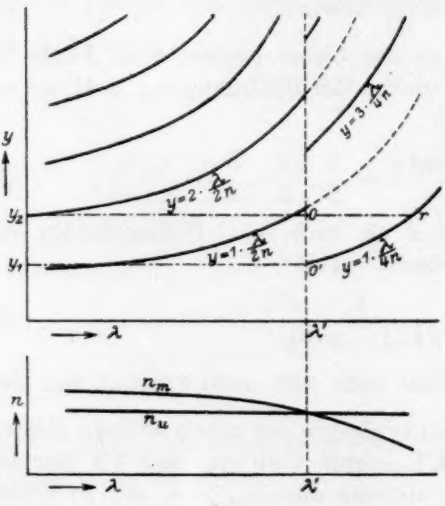


Fig. 8.

Die Analogie mit den eingangs angegebenen, von Tammann und seinen Mitarbeitern gefundenen Tatsachen tritt deutlich hervor. Es wird auch klar, warum ein Knick der logarithmischen Geraden (Fig. 4), den Tammann und Schröder bei 300 $\mu\mu$ (äquivalente Luftschichtdicke) fanden, bei 600 $\mu\mu$ wiederum auftritt und ebenso bei 900 $\mu\mu$. Denn bei der doppelten, bzw. dreifachen Schichtdicke muss sich ja der Einfluss der Dispersion von neuem bemerkbar machen.

Es muss aber betont werden, dass den in Fig. 6 und 7 dargestellten Verhältnissen nur modellmässige Bedeutung zukommt.

Streng gelten die obigen Darlegungen über den Einfluss der Dispersion von Schicht und Unterlage nur bei nicht stark absorbierenden Stoffen. Bei Metallen ist ja der Phasensprung $\Delta$ bei der Reflexion ausser von dem Brechungsindex $n$ noch vom Absorptionsindex $k$ und dem Einfallswinkel $\varphi$ abhängig. Überdies erleiden die senkrecht und die parallel zur Einfallsebene schwingenden Komponenten eines Lichtstrahls verschiedene Phasenverluste. Nur im Falle der senkrechten Inzidenz sind diese Verluste gleich und berechnen sich aus

$$\operatorname{tg} \Delta = -\frac{2nk}{n^2(1+k^2)-1}, \tag{7}$$

wenn $n$ den Brechungsindex des Metalls gegen das angrenzende, nicht metallisch absorbierende Medium bedeutet. Es liege z. B. eine Glaslinse von sehr schwacher Krümmung auf einer polierten Cyaninschicht.

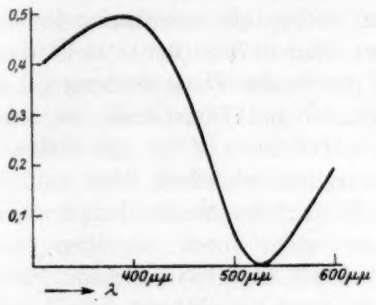


Fig. 9.

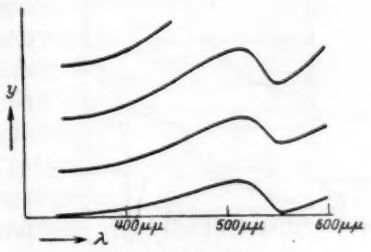


Fig. 10.

Von O. A. Gish[1]) sind die Werte der Phasenverzögerung eines Lichtstrahls bei senkrechter Reflexion an verschiedenen, metallisch absorbierenden Farbstoffen (Cyanin, Fuchsin, Doppelgrün, Kristallviolett, Eosin, Methylenblau) experimentell bestimmt worden. Die Phasenverluste $\Delta$ in Bruchteilen der Wellenlänge bei Reflexion an der Cyaninschicht sind in Fig. 9 in Abhängigkeit von der Wellenlänge aufgetragen. Ist nun Luft das Medium des dünnen Blättchens, das obere begrenzende Medium Glas und das untere Cyanin, dann ist, wenn $\delta' = \frac{2yn}{\lambda}$ der geometrische Gangunterschied und $\Delta$ der Phasenverlust bei Reflexion am Cyanin ist, der optische Gangunterschied

$$\delta = \delta' + \Delta = \frac{2yn}{\lambda} + \Delta.$$

[1]) Phys. Rev. (2) **3**, 353 (1914).

Für $\delta = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2} \ldots \frac{2z+1}{2}$ $(z = 0, 1, 2, 3 \ldots)$ tritt Auslöschung durch Interferenz ein, d. h. Licht der Wellenlänge $\lambda$ fehlt im reflektierten Licht, wenn die Dicke

$$y = \lambda \cdot \frac{2z + 1 - 2\Delta}{4} \tag{8}$$

$(z = 0, 1, 2, 3 \ldots)$ erreicht ist ($n$ ist gleich 1 gesetzt). Fig. 10 zeigt den Verlauf der Auslöschungskurven, wie er sich aus Gleichung (8) ergibt. Wie man sieht, kann $\frac{dy}{d\lambda}$ sogar negative Werte annehmen. Natürlich werden die Farberscheinungen auch noch von dem mit der Wellenlänge variierenden Reflexionsvermögen beeinflusst. Dieser Umstand soll aber hier unberücksichtigt bleiben.

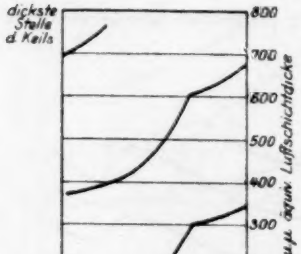

Fig. 11.

Dient Silber als metallische Unterlage eines dünnen Blättchens, so ist kein Einfluss durch die Phasenänderung bei der Reflexion zu konstatieren, da, wie Gish (a. a. O.) fand, $\Delta$ für alle Wellenlängen merklich denselben Wert hat.

Den Verlauf der Auslöschungskurven kann man leicht durch folgenden einfachen Versuch sichtbar machen. Eine polierte Kupferplatte wird mit einer Kante der Flamme eines Bunsenbrenners genähert, so dass vom Rande aus die Newtonschen Farben erscheinen. Auf diese Weise erhält man eine annähernd keilförmige Anlaufschicht. Dann schneidet man aus einem schwarzen Karton einen etwa 1 mm breiten Spalt aus und hält den Karton so zwischen Auge und Kupferplatte, dass der Spalt in der Richtung der Länge des Keils steht und man durch den Spalt hindurch die aufeinanderfolgenden Newtonschen Farben sieht. Bringt man dann zwischen Auge und Spalt ein Beugungsgitter, so erblickt man links und rechts vom Spaltbild die Spektren (der verschiedenen Ordnungen) des von der keilförmigen Anlaufschicht reflektierten Lichts. Diese Spektren sind von dunklen, schrägen Querbalken durchzogen, die den Auslöschungskurven entsprechen. So erhält man z. B. bei Betrachtung eines keilförmigen Oxydhäutchens auf Kupfer das in Fig. 11 wiedergegebene Bild.

4. Der Einfluss des Betrachtungswinkels auf die Farberscheinungen der Anlaufschichten ist in den meisten Fällen gering, obwohl der

Phasenverlust bei der Reflexion an Metallen vom Inzidenzwinkel $\varphi$ abhängig ist. In der Tat hat man es im allgemeinen bei den Anlaufschichten mit Medien ziemlich grosser Brechungsindizes zu tun, so dass selbst bei grossen Einfallswinkeln (auf die Anlaufschicht bezogen) der in der Anlaufschicht verlaufende (gebrochene) Strahl immer fast senkrecht auf das Metall auftrifft. Nur in einem Fall, nämlich beim Anlauf von *Cu* in $O_2$ von 1 bis 30 mm Druck ist ein Einfluss des Betrachtungswinkels beobachtet[1]). Oxydschichten von 287 $\mu\mu$ bis 435 $\mu\mu$ Dicke, die die Farben Purpur, Violett, Blau und Meergrün zeigen sollten, sehen bei senkrechter Inzidenz purpurn aus, während bei schräger Inzidenz die fehlenden Farben deutlich erscheinen. Die nächsten Farben sind wieder unabhängig vom Einfallswinkel. Die Verhältnisse liegen hier ziemlich kompliziert, da die verschiedenen Komponenten des einfallenden Lichtstrahls (bei den Anlaufversuchen wurde stets mit natürlichem, unpolarisiertem Licht gearbeitet) verschiedene Phasenverluste erleiden. W. Voigt[2]) hat die Abhängigkeit der Verzögerung der Lichtschwingungen bei Reflexion vom Einfallswinkel für verschiedene Fälle diskutiert. Es sei $\Delta_p$ die Verzögerung der parallel, $\Delta_s$ die Verzögerung der senkrecht zur Einfallsebene schwingenden Komponente eines Lichtstrahls. Für den Einfallswinkel $\varphi$ ist dann (angenähert)

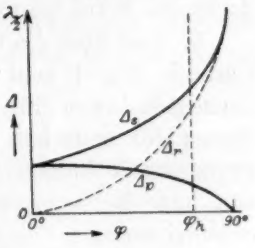

Fig. 12.

$$\operatorname{tg}\Delta_p = -\frac{2nk\cos\varphi}{n^2(1+k^2)-\cos^2\varphi}, \qquad \operatorname{tg}\Delta_s = -\frac{2nk\cos\varphi}{n^2(1+k^2)\cos^2\varphi-1}$$

[Bedeutung von $n$ und $k$ wie oben Gleichung (7)]. Fig. 12 stellt den allgemeinen Verlauf der Verzögerungen $\Delta_p$, $\Delta_s$ und der relativen Verzögerung $\Delta_r = \Delta_s - \Delta_p$ als Funktion des Einfallswinkels $\varphi$ dar. Die Verzögerungen sind in Bruchteilen der betreffenden Wellenlänge $\lambda$ eingetragen. Für senkrechte Inzidenz sind $\Delta_p$ und $\Delta_s$ gleich und liegen zwischen 0 und $\frac{\lambda}{2}$. Mit wachsendem Einfallswinkel nimmt $\Delta_p$ bis 0 ab, $\Delta_s$ bis $\frac{\lambda}{2}$ zu. Dementsprechend verläuft $\Delta_r$ von 0 bis $\frac{\lambda}{2}$. Bei $\varphi = \varphi_h$, dem Haupteinfallswinkel, wird $\Delta_r = \frac{\lambda}{4}$. $\varphi_h$ ist (angenähert) definiert durch

$$\sin\varphi_h \cdot \operatorname{tg}\varphi_h = n\sqrt{1+k^2}.$$

[1]) Tammann und Schröder, loc. cit., S. 201.

[2]) Nachr. d. Ges. d. Wiss. Göttingen, Math.-naturw. Kl. 1902, Heft 4, S. 1.

Aus der Figur erkennt man, dass für kleine Einfallswinkel (nur solche kommen wohl, wie oben erwähnt, in den meisten Fällen vor) $\Delta_p$ und $\Delta_s$ ungefähr gleich sind.

Dass aber trotzdem Unterschiede zwischen $\Delta_p$ und $\Delta_s$ bemerkbar werden können, erkennt man, wenn man das von einer oxydierten Kupferplatte reflektierte Licht durch einen Nikol analysiert. Die *s*- und *p*-Komponenten zeigen unter anderem die schon oben von Tammann und Schröder beobachteten Farbunterschiede. Die Purpurfarbe, die bei 300 $\mu\mu$ Dicke und bei senkrechter Inzidenz erscheint, ist vornehmlich in der Einfallsebene polarisiert. Dagegen erscheinen die Farben Violett, Blau und Meergrün (die Tammann erst bei fast streifender Inzidenz sah) schon bei geringen Einfallswinkeln, wenn man durch den Nikol das parallel zur Einfallsebene polarisierte Licht fernhält.

5. Aber über die Erklärung der Knickpunkte in den logarithmischen Geraden (Fig. 4) und des scheinbar sprunghaften Wachsens von Anlaufschichtdicken (Fig. 3) hinaus scheint die Berücksichtigung des Einflusses der optischen Konstanten geeignet zu sein, das merkwürdige exponentielle Anlaufgesetz [Gleichung (2)] zu deuten. Allerdings können erst neue Versuche über die Richtigkeit der folgenden Überlegungen entscheiden.

Der Einfluss der optischen Konstanten auf die Farberscheinungen bei dünnen Blättchen muss sich vor allem bei denjenigen Anlaufschichten bemerkbar machen, die stark — „metallisch" — absorbieren, denn bei diesen ist ja auch die Dispersion gross. Hierher gehören z. B. die Oxyde von *Cu*, *Fe* und *Ni*. Kupferchlorid und die Silberhaloide absorbieren viel weniger stark. Auffallend ist, dass gerade bei denjenigen Anlaufvorgängen, die dem exponentiellen Gesetz folgen, stark absorbierende Schichten entstehen. Dies führt zu der Vermutung, dass exponentieller Anlauf und metallische Absorption der Schicht ursächlich miteinander verknüpft sind. In einer kürzlich erschienenen Arbeit weisen Tammann und Bredemeier[1]) darauf hin, dass beim exponentiellen Anlauf immer Schichten mit metallischer, beim parabolischen Anlauf immer solche mit elektrolytischer Leitfähigkeit entstehen. Da metallische Leitfähigkeit immer mit metallischer Lichtabsorption verbunden ist, ist dieses interessante Resultat wohl erklärlich. Man kann sich nun vorstellen, dass der exponentielle Anlauf nur durch die besondere Art der Aufeinanderfolge der Interferenzfarben vorgetäuscht wird, indem nämlich die ersten Farben

[1]) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **144**, 64 (1925).

der Skala gemäss Fig. 7 sehr schnell, die folgenden aber immer langsamer aufeinander folgen, dass aber trotzdem — wenn man die wahren Dicken bestimmen würde — das parabolische Gesetz gilt. Allerdings muss diese Vermutung durch besondere Versuche bestätigt werden. Aber aus den von Tammann und Schröder publizierten Kurven kann man, wenn auch mit geringer Sicherheit ablesen, dass man beim Anlauf von *Cu* in $O_2$ von 30 mm *Hg* bzw. 15 mm *Hg* das parabolische Gesetz erhalten würde, wenn man mit monochromatischem Licht beobachten würde. Liest man nämlich diejenigen Zeiten $t$ aus der von Tammann und Schröder publizierten Fig. 17[1]) ab, bei denen die Knicke in den Kurven liegen, also bei $y = 300$, 600 und 900 $\mu\mu$ äquivalenter Luftschichtdicke[2]), so muss für jede Kurve $y^2 = 2pt$ sein. In der folgenden Tabelle 1 sind die bei den Schichtdicken 300, 600 und 900 $\mu\mu$ abgelesenen Zeiten $t$, sowie die daraus berechneten $p$-Werte zusammengestellt.

Tabelle 1.

| Kurve 317° / 30 mm | | | Kurve 346° / 30 mm | | | Kurve 373° / 30 mm | | | Kurve 437° / 15 mm | | | Kurve 370° / 15 mm | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $y$ | $t$ | $p$ | $y$ | $t$ | $p$ | $y$ | $t$ | $p$ | $y$ | $t$ | $p$ | $y$ | $t$ | $p$ |
| 300 | 8·5 | 5290 | 300 | 3·5 | 13000 | 300 | 0·8 | 56250 | 300 | 0·5 | 90000 | 300 | 0·8 | 56200 |
| 600 | 40 | 4500 | 600 | 14 | 13000 | 600 | 3·5 | 51400 | 600 | 2·2 | 82000 | 600 | 6 | 40000 |
| 900 | 70 | 5780 | 900 | 25 | 16200 | 900 | 7 | 57900 | 900 | 4 | 101000 | 900 | 10 | 40500 |

Ist die Vermutung richtig, dass man bei Verwendung von monochromatischem statt weissem Licht stets das parabolische Gesetz erhält, so muss $p$ für jede einzelne Kurve einen konstanten Wert haben. Berücksichtigt man die Ungenauigkeit in der Ablesung der Zeiten $t$ — in den Kurven ist $\log t$ eingetragen — so sprechen die Zahlen der Tabelle jedenfalls nicht gegen die Vermutung. Die Erscheinung, dass man beim Anlauf von *Cu* in $O_2$ drei Druckintervalle unterscheiden kann, in denen sich der Anlauf ganz verschieden (aber immer auf logarithmischen Geraden) vollzieht, hat wahrscheinlich seine Ursache darin, dass bei verschiedenen Drucken die Anlaufschicht eine verschiedene Zusammensetzung hat. Dass gerade das exponentielle Gesetz immer die Beobachtungen richtig wiederzugeben scheint, liegt wohl daran, dass die Dispersion normal ist, d. h. der Brechungsexpo-

[1]) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **128**, 194 (1923).

[2]) Bei diesen Schichtdicken muss ja jedenfalls immer dieselbe Wellenlänge ausgelöscht werden.

nent mit wachsender Wellenlänge abnimmt, was zur Folge hat, dass die Auslöschungskurven wie in Fig. 7 verlaufen, also die ersten Farben sehr rasch, die weiteren langsamer aufeinander folgen. Überdies wiesen Tammann und Schröder auf systematische, ziemlich beträchtliche Abweichungen vom exponentiellen Gesetz (zwischen 300 $\mu\mu$ und 600 $\mu\mu$ in Fig. 4) hin.

## Zusammenfassung.

Der Einfluss optischer Eigenschaften auf die Newtonschen Interferenzfarben dünner Blättchen wird untersucht. Bei Dickenmessungen ist zu achten:

1. auf die Dispersion des Blättchenmediums (Fig. 7),
2. auf die Dispersion der Unterlage des dünnen Blättchens, wenn die Dispersionskurven des Blättchenmediums und der nicht metallisch reflektierenden Unterlage sich überschneiden (Fig. 8),
3. auf den mit der Wellenlänge variierenden Phasenverlust bei Reflexion an metallisch absorbierenden Unterlagen (Fig. 10).

Der Einfluss des Einfalls-(Betrachtungs-)winkels ist im allgemeinen gering, und zwar bei metallisch absorbierenden Unterlagen grösser als bei schwach absorbierenden.

Aus diesen Tatsachen ergibt sich die Möglichkeit, gewisse, von Tammann und seinen Schülern entdeckte Anomalien bei Anlaufvorgängen (sprunghafte Dickenänderung, plötzliches Anwachsen der Verdickungsgeschwindigkeit usw.) durch den Einfluss optischer Eigenschaften zu erklären.

---

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft bin ich zu herzlichem Dank verpflichtet, da sie es mir ermöglichte, diese Arbeit auszuführen.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut.
September 1925.

# Die Zersetzung des Jodwasserstoffs im Licht.

Von

**Max Bodenstein.**

## Unabhängigkeit der Zersetzung des Jodwasserstoffs im Licht von Aggregatzustand und Temperatur und Versuche zur Deutung des Mechanismus des Vorgangs.

Von

**Fritz Lieneweg**

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 17. 12. 25.)

Über die photochemische Zersetzung des Jodwasserstoffs in seine Elemente ist schon viel gearbeitet worden. Nachdem zuerst Lemoine[1]) die Tatsache dieses Zerfalls nachgewiesen, hat Bodenstein[2]) gefunden, dass sich die Reaktion — im Dunkeln ein typisches Beispiel eines bimolekularen Vorgangs — im Licht bei schwacher Absorption desselben nach einer Gleichung der ersten Ordnung vollzieht, und daraus geschlossen, dass „jedes von geeigneten Lichtstrahlen mit der nötigen Intensität getroffene Jodwasserstoffteilchen in seine Elemente zerlegt wird". Derselbe zeigte dann später[3]), dass die Reaktion eine primäre sein müsse im Sinne seiner damals gegebenen Systematik, dass bei ihr also auf ein Quant absorbierter Energie (oder auf paar Quanten nach Stark[4]) eine Molekel umgesetzt wird. Messungen über diese Frage hat dann Warburg[5]) ausgeführt mit dem Ergebnis, dass auf ein Quantum zwei Molekeln umgesetzt werden, und zwar unabhängig von der Wellenlänge des angewandten Lichts, wie dies die Anwendung der Quantentheorie auf die photochemischen Vorgänge im idealen Falle erwarten lässt.

Wir haben nun diese Untersuchungen nach zwei Richtungen fortgesetzt. Wenn wirklich nur die Zahl der absorbierten Quanten für die der umgesetzten Molekeln bestimmend ist, so muss, wie das schon 1913 ausgesprochen wurde, die Ausbeute auch unabhängig sein von der Temperatur, und sie muss unabhängig sein vom Aggregatzustand.

[1]) Ann. Chim. Phys. (5) **12**, 145 (1877).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **22**, 23 (1897); **61**, 447 (1908).
[3]) Bodenstein, Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 329 (1913).
[4]) Atomdynamik, Leipzig 1911.
[5]) Sitzungsber. d. Preuss. Akad. d. Wiss. **26**, 300 (1918).

Diese Folgerungen haben wir geprüft und, wie gleich erwähnt sein mag, bestätigt gefunden.

Weiter aber haben wir versucht, den „Mechanismus" des Vorgangs näher aufzuklären. Die Tatsache, dass zwei Molekeln je Quant umgesetzt werden, beweist, dass die zunächst vom Licht affizierte Molekel bei ihrem Zerfall noch eine zweite zersetzt. Wie das geschieht, darüber kann man verschiedene Vorstellungen entwickeln. Zwischen ihnen suchten wir experimentell zu entscheiden. Das Ergebnis ist noch nicht eindeutig.

## Herstellung von Jodwasserstoff.

Für alle Versuche wurde der Jodwasserstoff aus den Elementen synthetisch hergestellt. Die früher benutzte Versuchsanordnung[1]) wurde dabei mit einigen Verbesserungen bzw. durch die besonderen Zwecke dieser Untersuchung bedingten Abänderungen versehen. Das Verfahren besteht darin, dass Wasserstoff einen Kolben mit erwärmtem Jod durchströmt und dann, mit Joddämpfen beladen, durch ein Rohr mit Platinasbest geht, das auf 500° bis 600° C gehalten wird. Hier vereinigen sich die Elemente teilweise; das freigebliebene Jod wird möglichst weitgehend durch Kondensation entfernt und der Jodwasserstoff dann in Wasser aufgenommen, so dass er eine stark rauchende Säure bildet, aus der er dann durch Erwärmen teilweise wieder entbunden werden kann.

Verbesserungen wurden insofern angebracht, als Kolben und Reaktionsrohr beide aus schwerschmelzbarem Glas waren, so dass sie miteinander verschmolzen werden konnten und die Vereinigung dieser Teile mit dem weichen Glas der übrigen Apparatur an unbedenklichen kalten Stellen durch Schliffe vorgenommen werden konnte. Weiter war an Kolben und Reaktionsrohr eine Umgehungsleitung angefügt. War sie geschlossen, so strömte der Wasserstoff — jetzt natürlich elektrolytisch gewonnen, mit Palladiumasbest vom Sauerstoff und mit Schwefelsäure vom Wasserdampf befreit — in der Richtung Kolben—Reaktionsrohr. War die Herstellung des Jodwasserstoffs beendet und durch sie eine erhebliche Jodmenge im kalten Teil des Rohres kondensiert, so konnte mittels der Umgehungsleitung der Wasserstoff in umgekehrter Richtung durch Rohr und Kolben geschickt und das Jod so in den Kolben zurückgeführt werden.

Die Aufnahme des Jodwasserstoffs in Wasser wurde ersetzt durch Verflüssigung, die den Vorteil hat, dass man nicht die grossen Mengen des Gases herstellen muss, welche als Ballast immer in der ab-

[1]) Bodenstein, Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 56 (1894).

gerauchten Säure bleiben müssen. Dass dann an die erste Kondensation eine zweite mit Fraktionierung angeschlossen wurde — unter Umständen auch eine dritte — ist so naheliegend, dass es kaum erwähnt zu werden braucht.

Was an besonderen Einrichtungen noch bei den einzelnen Versuchsreihen benutzt wurde, soll dort beschrieben werden.

## Lichtausbeute und Temperatur.

Die Frage der Abhängigkeit der Ausbeute von der Temperatur konnte einfach in der Weise geprüft werden; dass nur nach einer etwaigen Veränderung gesucht wurde, da ja nur diese, nicht mehr die absolute Zahl der je Quant umgesetzten Molekeln interessiert. Dazu wurde so verfahren, dass das Gas in die viel benutzten (diesmal etwa 35 $cm^3$ grossen) Röhrchen gefüllt wurde und eine Anzahl von diesen dann bei verschiedenen Temperaturen, aber im übrigen in gleicher Weise belichtet wurden. Das hätte bei Zimmertemperatur und niederen Temperaturen geschehen können mit den Vorteilen, die dabei die Beseitigung des Joddampfes mit sich bringt. Aber niedere Temperaturen sind wegen der Feuchtigkeitbeschläge der Gefässe für photochemische Arbeiten etwas unbequem. Wir benutzten daher so hohe Temperaturen, dass in allen Fällen das gebildete Jod dampfförmig blieb. Es absorbiert dann natürlich seinerseits einen Teil des eingestrahlten Lichts, aber unabhängig von den (in bescheidenen Grenzen) geänderten Temperaturen, also ohne den Vergleich zu stören.

Zur Erwärmung diente ein Aluminiumblock, ein sehr dickwandiger Kasten aus diesem Metall — Innenraum 24 cm lang, 9 cm breit, 13 cm tief, bei etwa 3 cm allseitiger Wandstärke. Der stand mit der Öffnung nach unten in einem mit Isoliermaterial gefüllten Kasten über einem entsprechenden Ausschnitt im Boden desselben und konnte elektrisch geheizt werden. Oben im Hohlraum konnten auf einem einfachen Gestell zwei Versuchsröhren gleichzeitig untergebracht werden. Die Belichtung geschah durch eine unter dem Ganzen nahezu horizontal angeordnete Quarz-Quecksilberlampe, die mit der Netzspannung von 220 Volt brannte.

Es ergaben sich dabei zunächst mit Röhrchen von gewöhnlichem Glas sehr schwankende Zersetzungsgrade, erklärbar dadurch, dass von dem ultraviolettem Licht im Glas dieser Röhrchen erhebliche und dadurch auch mit den zufälligen nicht ganz konstanten Ausmassen dieses Glases stark schwankende Beträge absorbiert wurden. Es wurden daraufhin Röhrchen von Uviolglas verwandt, die das Licht erst nach

Durchgang durch eine 1 mm starke Uviolglasplatte erreichte, und damit entfielen die Schwankungen.

Mit dieser Anordnung wurden nun zwei Versuchsreihen durchgeführt, eine bei 150° C und eine bei 175° C, bei denen nach einer Belichtung von 1 bis 24 Stunden der Inhalt der Röhrchen nach Aufnahme in Jodkaliumlösung auf Jod (mit Thiosulfat) und auf Säure (nach Jodatzusatz ebenfalls mit Thiosulfat) titriert wurden.

Die Ergebnisse zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1.

| 150° C | | | | 175° C | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Stunden | $^1/_2 J_2$ | $HJ$ | % Umsatz | Stunden | $^1/_2 J_2$ | $HJ$ | % Umsatz |
| 1 | 1·33 | 32·32 | 3·95 | 1 | 1·38 | 33·35 | 3·97 |
| 3·33 | 3·69 | 28·77 | 11·37 | 4 | 4·20 | 27·52 | 13·24 |
| 6·50 | 6·74 | 28·64 | 19·05 | 8 | 7·97 | 27·15 | 22·70 |
| 12·25 | 9·75 | 23·31 | 29·50 | 13 | 10·28 | 23·61 | 30·34 |
| 22·75 | 12·54 | 18·25 | 40·73 | 22 | 13·16 | 19·47 | 40·33 |

Eine graphische Darstellung der Beobachtungen zeigt die Punkte beider Reihen auf einer gemeinsamen Kurve liegend (Kurve I in Fig. 1). Die Geschwindigkeit der Umsetzung und damit die Ausbeute ist unabhängig von der Temperatur.

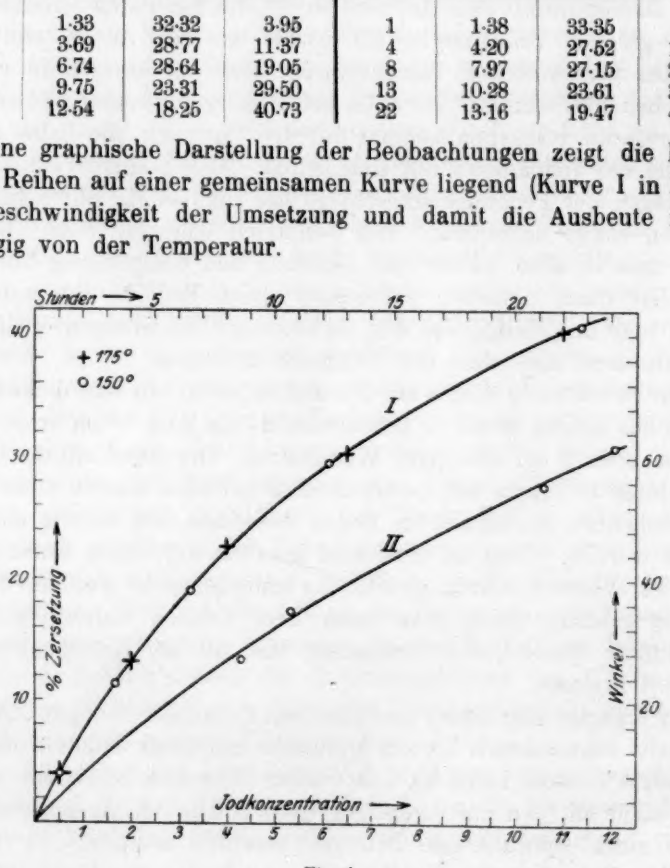


Fig. 1.

## Lichtausbeute und Aggregatzustand.

Um den Umsatz im flüssigen Zustand mit dem im gasförmigen zu vergleichen, konnte nicht in dieser einfachen Weise verfahren werden. Es waren vielmehr Messungen der Zersetzung und der dabei absorbierten Lichtenergie auszuführen, allerdings nur für den flüssigen Zustand, da am Gas bereits Warburg die Ausbeute zu 2 Molekeln je Quant festgestellt hatte.

Dazu wurde in ein starkwandiges flachgedrücktes Quarzrohr farbloser, d. h. jodfreier Jodwasserstoff eindestilliert, das Röhrchen dann abgeschmolzen und unter einem Monochrometer mit dem um 300 mμ liegenden Gebiet der Quecksilberlampe bestrahlt, unter Messung der auffallenden Strahlung, die vollkommen absorbiert wurde. Dabei färbte sich die Flüssigkeit rosa. Die Intensität der Färbung wurde mit einem Spektralphotometer gemessen, nachdem vorher durch Eichung die Beziehung zwischen Farbe und Jodkonzentration festgestellt war.

Das verwendete Quarzgefäss hätte planparallele Flächen haben müssen. An Kittung ist bei dem auftretenden Druck und der Reaktionsfähigkeit des Jodwasserstoffs nicht zu denken; andererseits ergab eine Verhandlung mit der Quarzschmelze von Heraeus, dass so starkwandige Platten sich nicht mit Sicherheit zu druckfesten Gefässen würden verschweissen lassen. Es wurden daher ein paar Röhren hergestellt von nur annähernd rechteckigem Querschnitt — etwa $7 \times 12$ mm innerem Querschnitt bei etwa 2·5 mm Wandstärke und etwa 10 cm Länge. Es war beabsichtigt, die breiteren Flächen dieser Rohrstücke nachträglich anzuschleifen und zu polieren und dann die Rohre mit Ansatzkapillaren zu versehen. Es stellte sich aber heraus, dass bei stets gleicher Stellung vor dem Spektrophotometer immer die gleichen Angaben für die Absorption für eine eingefüllte Lösung erhalten wurden, und dass die von ein und demselben Rohrstück vor der Thermosäule absorbierte Energie ebenfalls bei wiederholten Messungen praktisch denselben Wert zeigte. So wurde auf die geplante sehr schwierige Präzisionsherrichtung der Rohre verzichtet und an die nun natürlich nur durch sehr annähernd planparallelen Flächen begrenzten Rohrstücke die zur Füllung nötigen Kapillaren angesetzt.

Den Jodwasserstoff farblos in ein solches Röhrchen zu destillieren, machte zunächst Schwierigkeiten. Am Glas adsorbierter Sauerstoff oxydierte ihn leicht und beim Abschmelzen der Kapillaren zersetzte sich auch ein wenig. Die Schwierigkeiten wurden dadurch überwunden, dass der im letzten Glasgefäss kondensierte schwach rosa gefärbte Jodwasserstoff zunächst in ein Quarzgefäss destilliert wurde, in dem

er über einem Quecksilbertröpfchen ein Weilchen stehen blieb, wobei das Jod verschwand. War das erreicht, so wurde er in das Versuchsgefäss übergeführt, dort mit flüssiger Luft gekühlt, so dass er vollkommen aus dem Gasraum verschwand, und nun konnten die Kapillaren abgeschmolzen werden, ohne dass die Flüssigkeit sich wieder färbte. Bei diesen Operationen war das Kondensationsgefäss und das Versuchsgefäss natürlich vorher weitestgehend unter Erhitzung evakuiert worden.

Die analytische Bestimmung des durch Zersetzung gebildeten Jods sollte mittelst des Spektrophotometers geschehen, da eine Titration der zu erzielenden kleinen Jodmengen neben den grossen Mengen des Jodwasserstoffs kaum durchführbar erschien. Es musste daher zunächst die Absorption gegebener Jodkonzentrationen gemessen werden.

Dazu wurde in vier Versuchen ein Versuchsgefäss vor der Füllung mit Jodwasserstoff mit einem Quarzröhrchen verbunden, das in einem Quarzkügelchen luftfrei eingeschmolzen etwas Jod enthielt. Nach dem Abschmelzen dieses Systems vom Füllgerät wurde das Kügelchen durch einen, natürlich in Quarzglas eingeschmolzenen Eisenkern mittels eines Elektromagneten zertrümmert. Dann wurde durch Umdrehen des Systems der Jodwasserstoff zum Jod gebracht, er löste es auf und wurde in das Absorptionsgefäss zurückgeführt. Endlich wurde dieses nach Abkühlung des Jodwasserstoffs abgeschmolzen und nun die Absorption gemessen. Eine Wägung von Kügelchen und Jod vor dem Einbringen, und eine Rückwägung der Glassplitter gab das Gewicht des Jods, eine Wägung des Systems mit und ohne Inhalt das des Jodwasserstoffs, und beider Verhältnis die Konzentration des Jods.

Zur Messung der Absorption diente ein Spektralphotometer nach König-Martens in der Ausführungsform von Hildebrand. Um dem Versuchsgefäss immer die gleiche Stellung zu geben, wurde es in einen kleinen mit geeigneten Ausschnitten versehenen Aluminiumblock eingeschoben, in dem es durch eine Feder in immer gleicher Weise festgehalten wurde, und dieser Block wurde in passende Führungen zwischen die mit einer festen Mattscheibe versehenen Beleuchtungslampe und den eigentlichen Körper des Photometers eingesetzt. Das Versuchsgefäss stand hierbei senkrecht, die durchstrahlte Schicht war also unabhängig davon, ob ein grösserer oder kleinerer Raum oben mit Gas gefüllt war. Die gute Übereinstimmung wiederholter Messungen bewies die Reproduzierbarkeit dieser Aufstellung.

Die Absorptionsmessungen am Jod zeigt Tabelle 2, in der die Absorptionen nicht ausgewertet, sondern in Form der direkt abgelesenen

Winkel des Photometers angegeben sind, und die Konzentrationen $C$ des Jods in Gramm auf 100 g Jodwasserstoff.

Tabelle 2.

| | I | | II | | III | | IV | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $HJ$ | $HJ+J_2$ | $HJ$ | $HJ+J_2$ | $HJ$ | $HJ+J_2$ | $HJ$ | $HJ+J_2$ |
| Winkel . . | 16·8 | 78·4 | 15·8 | 70·8 | 15·3 | 49·9 | 14·4 | 41·0 |
| | 16·7 | 78·3 | 15·4 | 71·2 | 15·3 | 50·0 | 14·2 | 40·8 |
| | 16·9 | 78·6 | 15·3 | 71·3 | 15·1 | 49·9 | 14·1 | 40·9 |
| | 16·7 | 78·7 | 15·4 | 71·2 | 15·0 | 50·1 | 14.2 | 41·2 |
| Mittel . . . . | 16·8 | 78·5 | 15·5 | 71·1 | 15·2 | 50·0 | 14·2 | 41·0 |
| Differenz . . | 61·7 | | 55·6 | | 34·8 | | 26·8 | |
| Gramm Jod . | 0·0085 | | 0·0064 | | 0·0036 | | 0·0042 | |
| Gramm $HJ$ . | 7·3434 | | 6·3640 | | 6·7390 | | 9·7590 | |
| $CJ_2$ . . . . . | 0·1157 | | 0·1010 | | 0·0534 | | 0·0430 | |

Eine graphische Aufzeichnung dieser Daten gibt die Kurve II der Fig. 1 (S. 126), aus der für die eigentlichen Messungen dann die Jodkonzentrationen abgelesen wurden.

Für die Zersetzung des Jodwasserstoffs unter gleichzeitiger Energiemessung wurde genau die gleiche Anordnung benutzt, die Frl. Kornfeld[1]) für die Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd verwendet hat. Es kann wegen aller Einzelheiten derselben daher auf die von ihr gegebene Beschreibung verwiesen werden. Nur eine Kleinigkeit war geändert: der Spalt, der unmittelbar vor der Quecksilberlampe lag, war jetzt gekühlt, weil der ungekühlte zu heiss wurde und durch einzelne abspringende Oxydteilchen das Brennerrohr der Lampe verdorben hatte.

Nach den vorliegenden Messungen über die Absorption des Jodwasserstoffs[2]) war zu erwarten, dass in der Gegend von 360 m$\mu$ noch schwache, um 300 m$\mu$ dagegen für unsere Flüssigkeit selbst bei kleinen Schichtdicken schon praktisch vollständige Absorption auftreten würde. Um das festzustellen wurden folgende Versuche angestellt.

Eine Belichtung der Thermosäule ohne und mit Zwischenschaltung des leeren Versuchsgefässes ergab die Galvanometerausschläge $J_0$ ohne bzw. $J_1$ mit Gefäss, eine solche hinter dem gefüllten Gefäss den Ausschlag $J_2$. Unter der Voraussetzung, dass in der vorderen und hinteren Quarzwand je der gleiche Bruchteil der Strahlung absorbiert wird, so dass der Anteil $e^{-k}$ der auffallenden Strahlung durch jede Wand hin-

[1]) Zeitschr. f. wiss. Phot. **21**, 66 (1921).

[2]) Insbesondere Coehn und Stuckardt, Zeitschr. f. physik. Chemie **91**, 722 (1916).

durchgeht, ist dann $J_1 = J_0 \cdot e^{-2k}$ und deswegen $e^{-k} = \sqrt{\frac{J_1}{J_0}}$. Dass diese Voraussetzung gleicher Absorption, d. h. gleicher Schichtdicke bei unseren nicht geschliffenen Gefässen genau erfüllt sein würde, ist natürlich nicht zu erwarten, aber angenähert ist es sicherlich der Fall, und es muss jedenfalls zunächst damit gerechnet werden.

Dann gelten für die in den Jodwasserstoff eintretende Strahlung $J_a$ und die ihn verlassende $J_b$ die Beziehungen:

$$J_a = J_0 \cdot e^{-k},\ J_b = J_2 \cdot e^{k} \quad \text{und} \quad J_a - J_b = J_0 e^{-k} - J_2 \cdot e^{k}.$$

Die Tabelle 3 zeigt die Beobachtungen.

Tabelle 3.

1. Bestimmung von $e^{-k}$ am leeren Gefäss.

| Wellenlänge | $J_0$ | $J_1$ | $e^{-2k}$ | $e^{-k}$ |
|---|---|---|---|---|
| 300 | 8·6 | 4·4 | 0·512 | 0·715 |
| 360 | 22·6 | 16·23 | 0·713 | 0·845 |

2. Bestimmung der Absorption im Jodwasserstoff.

| Wellenlänge | $J_0$ | $J_2$ | $J_a$ | $J_b$ | $\frac{J_a - J_b}{J_a} \cdot 100$ | Gramm $HJ$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 300 | 8·77 | 0·08 | 6·27 | 0·11 | 98.5 | 4·918 |
| 300 | 5·84 | 0·08 | 4·17 | 0·11 | 97.7 | 10·784 |
| 360 | 22·83 | 16·20 | 19·28 | 19·17 | 0.57 | 2·176 |
| 360 | 21·76 | 15·26 | 18·15 | 18·05 | 0.55 | 2·176 |

Die Absorption ist danach bei 360 m$\mu$ noch klein, bei 300 m$\mu$ erreicht sie 98·5 bzw. 97·7 %. Die Zahl erscheint antibath gegen das Gewicht des Jodwasserstoffs, und das bedeutet, da hier das Versuchsgefäss horizontal lag, gegen die Schichtdicke. Das kann natürlich nur auf Versuchsfehler zurückgeführt werden, und in der Tat ist der Ausschlag $J_2$ von 0·08 cm nicht mehr mit Sicherheit zu beobachten. Wir können daher die Absorption hier, zumal wenn grössere Mengen Jodwasserstoff benutzt werden, als vollständig ansehen.

Andererseits ist nach den Beobachtungen von Coehn und Stuckardt bei 300 m$\mu$ die Absorption im Jod merklich schwächer als die im Jodwasserstoff. Da nun bei unseren Versuchen nur winzige Mengen Jod freigemacht werden (bis 1·1 ‰), so tragen diese zur Absorption nichts Merkliches bei, und es kann daher die gesamte die vordere Quarzplatte durchsetzende Energie als vom Jod Wasserstoff absorbiert angesehen werden.

Für die Messungen zur Bestimmung der photochemischen Ausbeute genügt es daher, die auffallende Strahlung und die Quarzkonstante $e^{-k}$ zu kennen. Die letztere musste noch einmal ermittelt werden, da aus äusseren Gründen nicht das oben benutzte Gefäss wieder verwendet wurde. Die Messungen ergaben $J_0 = 11{\cdot}8$, $J_1 = 8{\cdot}6$, $e^{-2k} = 0{\cdot}729$, $e^{-k} = 0{\cdot}854$, merklich kleiner und daher merklich günstiger als oben in Tabelle 3.

In dies Gefäss wurden 11·429 g Jodwasserstoff gefüllt. Es wurde dann viermal hintereinander je zwei Stunden lang belichtet. Vor jeder Belichtung wurde ohne Gefäss der Galvanometerausschlag $J_0$ ermittelt, und jeweils während der Belichtungen viertelstündlich Spannung und Stromstärke der Lampe gemessen, um mit den — sehr geringen — Schwankungen ihres Energieverbrauchs die Grösse $J_0$ korrigieren zu können. Um aus dem Galvanometerausschlag absolute Energiebeträge ableiten zu können, war die Thermosäule elektrisch geeicht worden; ein Skalenteil hatte dabei in ausgezeichneter Übereinstimmung der Einzelwerte 0.798 Erg · $10^3$ · $sec^{-1}$ ergeben, und zwar über ein Gebiet von (2·68 bis 16·13) · $10^3$ Erg/sec und 3·44 bis 20·18 Skalenteilen.

Nach jeder Belichtungsperiode wurde dann mit dem Spektralphotometer die Absorption im Jod und damit die Jodkonzentration bestimmt, nachdem natürlich vor Beginn der ganzen Versuchsreihe

Tabelle 4.

| Zeit (Sek.) | Ausschlag cm | Leistung $J_0$ Erg/sec · $10^3$ | $E_0$ Erg · $10^7$ | $E_a$ Erg · $10^7$ | Analyse (Winkel) | Gramm Jod in 100 g $HJ$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 6300 | 11·30 | 9·05 | 5·702 | | 36·3 | |
| 900 | 11·20 | 8·94 | 0·804 | | 17·5 | |
| 7200 | | | 6·506 | 5·556 | 18·8 | 0·0280 |
| 1800 | 11·30 | 9·05 | 1·629 | | | |
| 900 | 11·20 | 8·94 | 0·805 | | 53·6 | |
| 4500 | 11·30 | 9·05 | 4·072 | | 17·5 | |
| 7200 | | | 13·012 | 11·110 | 36·1 | 0·0583 |
| 900 | 11·50 | 9·18 | 0·826 | | | |
| 900 | 11·40 | 9·10 | 0·819 | | | |
| 900 | 11·50 | 9·18 | 0·826 | | | |
| 1800 | 11·30 | 9·05 | 1·629 | | 66·7 | |
| 2700 | 11·50 | 9·18 | 2·479 | | 17·5 | |
| 7200 | | | 19·591 | 16·700 | 49·2 | 0·0856 |
| 900 | 11·40 | 9·10 | 0·819 | | 77·8 | |
| 6300 | 11·50 | 9·18 | 5·783 | | 17·5 | |
| 7200 | | | 26·193 | 22·020 | 60·3 | 0·1115 |

der für das nur mit Jodwasserstoff gefüllte Gefäss einzustellende Winkel ermittelt war.

Damit sind dann alle nötigen Daten gewonnen. Sie sind in der Tabelle 4 zusammengestellt, zunächst die Zeit in Sekunden, für welche der in der zweiten Säule verzeichnete Galvanometerausschlag gilt; die dritte Säule zeigt die diesem Ausschlag entsprechende Leistung $J_0$ in Erg $\cdot 10^{-3}$ je Sekunde. Die vierte die der Periode entsprechende und die in der gesamten Versuchszeit eingestrahlte Energie $E_0$, von der die in der fünften Säule verzeichneten Beträge $E_a$ in den Jodwasserstoff gelangten und dort absorbiert wurden, beide in Erg $10^{-7}$. Endlich geben die sechste und siebende Säule die Analysendaten, Winkel des Photometers und Konzentration des Jods.

Aus den Daten dieser Tabelle ergeben sich dann ohne weiteres die der Tabelle 5, wobei ein Quant von 300 m$\mu$ $= 6{\cdot}57 \cdot 10^{-12}$ Erg gesetzt ist.

Tabelle 5.

| Gramm Jod freigemacht | Molekeln *HJ* zersetzt | Quanten absorbiert | Molekeln / Quanten |
|---|---|---|---|
| 0·0032 | $1{\cdot}53 \cdot 10^{19}$ | $0{\cdot}85 \cdot 10^{19}$ | 1·81 |
| 0·0067 | $3{\cdot}18 \cdot 10^{19}$ | $1{\cdot}69 \cdot 10^{19}$ | 1·88 |
| 0·0098 | $4{\cdot}70 \cdot 10^{19}$ | $2{\cdot}54 \cdot 10^{19}$ | 1·85 |
| 0·0128 | $6{\cdot}12 \cdot 19^{19}$ | $3{\cdot}35 \cdot 10^{19}$ | 1·83 |
| | | Mittel: | 1·84 |

Die Ausbeute von 1·84 Molekeln je Quant bleibt um 8% hinter der von Warburg am Gas mit grosser Genauigkeit ermittelten von 2·0 zurück. Diese Abweichung ist sicherlich auf Versuchsfehler zurückzuführen. Die Messung der absorbierten Energie, wie die des ausgeschiedenen Jods ist mit erheblichen Unsicherheiten behaftet, insbesondere die erstere wegen der unexakten Form der Gefässe. Man wird den Fehler der ersteren mit $\pm$ 10%, den der letzteren mit $\pm$ 5% sicher nicht zu hoch einschätzen. Dann bleibt jene Abweichung von $-$ 8% weit innerhalb dieser Fehler, und wir können daher die obigen Beobachtungen durchaus ansehen als Bestätigung der Erwartung, dass die photochemische Ausbeute auch vom Aggregatzustand unabhängig ist.

## Der „Mechanismus" des Vorgangs.

Aus der Tatsache, dass je Quant zwei Molekeln Jodwasserstoff zersetzt werden, folgt, dass die Molekel, die das Quant absorbiert hat,

noch eine zweite mitzerlegt. Das hat Warburg[1]) anschaulich gemacht durch die Annahme, dass die zunächst affizierte Molekel in ihre Atome zerfällt, die dann ihrerseits weiterreagieren, so dass das Schema herauskommt:

$$HJ + h\nu = H + J, \quad H + HJ = H_2 + J, \quad J + J = J_2.$$

Demgegenüber ist von Stern und Volmer[2]) betont worden, dass das erste Produkt des Vorgangs sicherlich nicht die Atome sein können, sondern die angeregte Molekel $HJ'$. Die kann dann ihrerseits in Atome zerfallen — sei es mit, sei es ohne die Bedingung, dass sie zunächst mit irgendeiner anderen Molekel zusammenstösst —; damit wäre an Warburgs Schema nicht viel geändert, ausser im Gebiet solcher Verdünnungen, bei denen die Zeit zwischen dem Absorptionsakt und dem nächsten Zusammenstoss grösser wäre als die Lebensdauer des angeregten Zustandes, was erst weit unterhalb der bisher studierten Drucke in Frage kommt. Aber es wäre auch möglich, dass die angeregte Molekel reagierte nach: $HJ' + HJ = H_2 + J_2$.

Auch das würde zwei Molekeln zersetzen je Quant, und, was wir bisher wissen, erlaubt nicht, zwischen diesen beiden Auffassungen zu entscheiden.

Eine solche Entscheidung könnte auf zwei Wegen erhalten werden, einem energetischen und einem kinetischen. Der erstere wäre der folgende: die Reaktion $HJ = H + J$ braucht 60000 cal. pro Mol; Quanten jenseits $\lambda = 474$ m$\mu$ könnten sie daher nicht mehr — ausser bei einzelnen besonders energiereichen Molekeln — hervorrufen. Der Vorgang $HJ + HJ = H_2 + J_2$ braucht nur etwa 5000 cal., ein ganz geringer Energiezuwachs der einen $HJ$-Molekel, ein ganz langwelliges Lichtquantum würde daher für ihn genügen, und dasselbe gilt, wenn auch längst nicht mehr so ausgesprochen, wenn man annimmt, dass der einen Molekel die aus dem Temperaturkoeffizienten der Dunkelreaktion sich ergebende „Aktivierungswärme“ zugeführt werden muss, welche 44000 cal. beträgt[3]).

Damit wäre eine einfache Entscheidungsmöglichkeit zwischen beiden Auffassungen gegeben: die erstere verlangt eine Empfindlichkeitsschwelle des Jodwasserstoffs in der Gegend von 474 m$\mu$, die letztere lässt in jedem Fall Zerfall auch im langwelligen Licht erwarten.

Aber diese Entscheidung ist nicht zu erbringen: schon weit unterhalb 474 m$\mu$ hört die Absorption im Jodwasserstoff praktisch voll-

[1]) Sitzungsber. d. Preuss. Akad. d. Wiss. **26**, 300 (1918).
[2]) Zeitschr. f. wiss. Photogr. **19**, 275 (1920).
[3]) Trautz, Zeitschr. f. anorg. Chemie **96**, 10 (1916).

kommen auf, und selbst lange Lichtwege im flüssigen Stoff würden dagegen nicht helfen.

Bleibt die Möglichkeit weiterer kinetischer Untersuchungen. Man könnte denken, dass, wenn die Reaktion $HJ' + HJ = H_2 + J_2$ der Weg wäre, ihr dann der Zusammenstoss der angeregten Molekel mit einer Molekel eines anderen Gases Konkurrenz machen könnte, dass die angeregte Molekel an diese ihre Energie übertrüge — natürlich als harmlose Translationsenergie — und dass mithin ein Fremdgas die Zersetzung hemmen würde.

Dass das geschieht, ist nicht sehr wahrscheinlich, denn sonst hätte sich eine solche Hemmung schon bei den alten Versuchen über den Zerfall des Jodwasserstoffs im Sonnenlicht bemerkbar machen müssen und dort verhindert haben, dass das Gesetz der ersten Ordnung gefunden wurde, weil ja allmählich das Fremdgas Wasserstoff sich bildet. Aber diese Versuche sind immerhin nicht sehr genau. Zudem könnte auch die Energieübertragung gerade an Wasserstoff vielleicht besonders ungünstig sein[1]).

So haben wir versucht, ein geeignetes Gas in grösseren Konzentrationen dem Jodwasserstoff zuzusetzen und dessen Einfluss zu studieren. Als dieses Gas kam eigentlich nur Stickstoff in Frage, der in folgender Weise verwendet wurde. Zwölf Uviolglasröhrchen, wie sie zu den S. 126 beschriebenen Versuchen gedient hatten, wurden senkrecht nach unten hängend an ein zwölffaches T-Rohr geschmolzen, durch das sie evakuiert und aus einem Vorrat von flüssigem Jodwasserstoff mit dem Gas gefüllt werden konnten. War dies geschehen, so wurde der Weg zum Vorratsgefäss abgesperrt, und es wurden vier von ihnen abgeschmolzen, während am anderen Ende des gemeinsamen Verbindungsrohrs reiner trockner Stickstoff vorbeigeleitet wurde. Jetzt wurde das fünfte Rohr mit Kohlensäure-Alkohol gekühlt, der Jodwasserstoff kondensierte sich, Stickstoff nachsaugend. Dieses Rohr wurde abgeschmolzen und mit den Rohren 6 bis 8 ebenso verfahren. Schliesslich wurden die verbleibenden Rohre 9 bis 12 nacheinander einer entsprechenden Behandlung, nur mit flüssiger Luft, unterzogen.

Auf diese Weise resultierten Röhrchen, die nach der Wiedererreichung der Zimmertemperatur 1 Atm. Jodwasserstoff enthielten und daneben 0, $\frac{290}{195} \cdot \frac{6}{7} = 1{\cdot}3$[2]) und $\frac{290}{83} = 3{\cdot}5$ Atm. Stickstoff. Belichtet

[1]) Vgl. Kistiakowski, Zeitschr. f. physik. Chemie **117**, 357 (1925).

[2]) $\cdot \frac{6}{7}$, weil der Dampfdruck des Jodwasserstoffs hier noch etwa $^1/_7$ Atm. beträgt.

wurden alle Gefässe auf einmal senkrecht auf einem Bogen eines Kreises von 50 cm Radius um eine nahezu senkrecht stehende Quarzquecksilberlampe herumstehend. Um eine Färbung durch Joddämpfe zu vermeiden, wurden sie durch Federn gegen einen mit Eiswasser gekühlten, mattschwarz gestrichenen Blechkasten gedrückt, und zwar in Ausbuchtungen, welche die rückwärtigen Hälften der Röhrchen umschlossen, so dass sich auf diesen Rückseiten das Jod kondensierte. Die ganze Belichtung dauerte 24 Stunden; alle zwei Stunden wurden die Plätze der Röhrchen gewechselt, um etwaige Ungleichmässigkeiten der Belichtung auszugleichen.

Analysiert wurden sie in der üblichen Weise; nur wurde in den mit Überdruck gefüllten der Jodwasserstoff erst mit flüssiger Luft kondensiert, so dass dann beim Anwärmen zunächst der Stickstoff langsam durch die vorgelegte Jodkaliumlösung entwich.

Die Tabelle 6 gibt die Ergebnisse dieser Versuche, unter $x$ die Menge des Jods, unter $a$ die Menge des anfänglichen Jodwasserstoffs (in cm³ der verwendeten Thiosulfatlösung). Das Resultat ist unzweideutig: Stickstoff hemmt die Zersetzung ganz und gar nicht.

Tabelle 6.

| Füllung | $x$ | $a$ | % | % im Mittel |
|---|---|---|---|---|
| Ohne $N_2$ | 8·68 | 35·73 | 24·28 | 24·13 ± 0·09 |
| | 8·95 | 37·06 | 24·15 | |
| | 9·09 | 37·80 | 24·04 | |
| | 7·56 | 31·45 | 24·05 | |
| 1·3 Atm. $N_2$ | 8·16 | 33·93 | 24·16 | 24·18 ± 0·06 |
| | 8·86 | 36·57 | 24·23 | |
| | 8·19 | 34·01 | 24·08 | |
| | 7·89 | 32·54 | 24·25 | |
| 3·5 Atm. $N_2$ | 8·99 | 37·19 | 24·17 | 24·09 ± 0·07 |
| | 8·30 | 34·54 | 24·03 | |
| | 7·72 | 32·18 | 24·00 | |
| | 9·05 | 37·49 | 24·15 | |

Aber so klar diese Tatsache ist, so wenig beweist sie gegen die Annahme der Reaktion $HJ' + HJ = H_2 + J_2$. Wäre eine Hemmung durch Stickstoff gefunden worden, so wäre das wohl ein Beweis für diese Annahme. Der negative Befund ist aber auch verträglich mit dieser Annahme, man braucht nur zu postulieren, dass die angenommenen Stösse zweiter Art nicht statthaben, dass die aktivierte Jodwasserstoffmolekel ihre Energie auch beim Zusammenstoss mit Stickstoff be-

wahren kann, ohne sie an ihn zu übertragen. Dass derartiges möglich ist, dafür gibt es verschiedene Indizien: die angeregte Chlormolekel, welche den Zerfall von Ozon[1]) oder Chlordioxyd[2]) sensibilisiert, verliert ihre Energie nicht an gleichzeitig anwesende Molekeln von Sauerstoff, auch wenn deren Zahl sehr viel grösser ist als die des zu zersetzenden Akzeptors; und die eben erwähnten Beobachtungen von Kistiakowski beim Zerfall des Ozons lassen sich auch kaum anders deuten als durch die Vorstellung, dass solche Zusammenstösse teils elastisch sich vollziehen, teils mit Energieübertragung, dass diese daher bei manchen Stoffen wenigstens nahezu vollständig ausbleibt.

Nun bleibt aber noch eine andere Möglichkeit, die Frage durch kinetische Messungen zu entscheiden. Warburg hat zeigen können, dass von allen Reaktionen, die man zwischen den Atomen $H$ und $J$ und den Molekeln $HJ$ konstruieren kann, nur die in seinem Schema berücksichtigten möglich sind. Aber das gilt nur für die in seinen und in den älteren Versuchen erfüllte Bedingung, dass die Konzentration des Joddampfes praktisch Null ist. Denn die Umsetzung $H + J_2 = HJ + J$ ist energetisch durchaus möglich, und von der analogen Reaktion $H + Br_2 = HBr + Br$ können wir sogar mit grösster Sicherheit sagen, dass sie bei jedem Zusammenstoss stattfindet. Findet aber diese Umsetzung statt, so konkurriert sie mit $H + HJ = H_2 + J$, d. h. Jod muss, sobald es in kommensurablen Konzentrationen vorhanden ist, die Zersetzung des Jodwasserstoffs hemmen.

Damit das allerdings beobachtet werden kann, muss noch eine Bedingung erfüllt sein, über die a priori nichts gesagt werden kann. Joddampf darf nicht etwa den Zerfall des Jodwasserstoffs sensibilisieren und so seiner etwaigen hemmenden Wirkung entgegenarbeiten. Wie es hiermit steht, das liess sich durch einige Versuche relativ einfach feststellen. Ein paar Röhrchen wurden zunächst genau so behandelt, wie in den Versuchen zur Ermittlung des Temperaturkoeffizienten, und zwar wurden sie drei Stunden lang mit der Quecksilberlampe bei 150° bestrahlt. Die genannten Versuchsreihen erlauben anzugeben, dass die Zersetzung in ihnen nun 10·4 % beträgt. Jetzt wurden die Röhrchen 50 Stunden lang mit einer Nitralampe belichtet, und zwar durch eine 3 mm starke Platte von Bleiglas hindurch, d. h. mit einem Licht, das von Jodwasserstoff nicht mehr, wohl aber von Jod absorbiert wird. Das Verhältnis der beiden Lampen in diesem langwelligen Spektralgebiet ist etwa 1 : 5, die Absorption dieses Lichts im Jod zu der,

[1]) Weigert, Zeitschr. f. physik. Chemie **80**, 103 (1912).

[2]) Bodenstein und Kistiakowski, Zeitschr. f. physik. Chemie **116**, 371 (1925).

welche das Uviollicht im Jodwasserstoff erfuhr, kann etwa auf 1 : 3 geschätzt werden. Dann wäre also vom Jod etwa ebensoviel Licht absorbiert worden in diesen 50 Stunden, wie vom Jodwasserstoff in den drei Stunden, und es müssten, wenn für jedes vom Jod absorbierte Quantum durch Sensibilisierung auch nur eine Molekel Jodwasserstoff zersetzt wäre, zu jenen 10·4% noch weitere 5% zerlegt worden sein.

Die Beobachtungen aber geben statt 10·4% : 10·74 und 10·98%. Diese geringe Zunahme ist auch ohne Sensibilisierung durchaus verständlich, da weder die Bleiglasplatte die letzten Spuren ultravioletten Lichts beseitigt noch auch der Jodwasserstoff für das kurzwelligste sichtbare, das sie kräftig durchlässt, vollständig durchsichtig ist, zudem überschreitet sie kaum die Unsicherheit der Messung und beweist daher jedenfalls, dass von irgendeiner Wirkung des im Jod absorbierten Lichts, von einer Sensibilisation, nicht die Rede sein kann.

Danach liegt es nahe zu berechnen, ob die am Anfang dieser Abhandlung beschriebenen Versuche eine hemmende Wirkung des Jods erkennen lassen, hemmend natürlich über den Grad hinaus, der durch die vom Jod ausgehende Verdunkelung des Reaktionsraums bedingt ist. Für solche Rechnung genügen die chemischen Daten vollkommen, aber bei der Vielfarbigkeit des verwendeten Lichts ist es unmöglich, auch nur schätzungsweise anzugeben, wieviel vom Jodwasserstoff und vom Jod absorbiert wird.

Eine Verwertung dieser Messungen im gedachten Sinne ist daher unmöglich, es müssen besondere Versuche in einfarbigem Licht gemacht werden, bei denen Umsatz und Absorption sowohl im Jodwasserstoff wie im Jod ermittelt wird. Solche Versuche sind in Vorbereitung.

Es bleibt nur übrig, eine

## Zusammenfassung

der Ergebnisse dieser Arbeit zu geben:

1. Der Jodwasserstoffzerfall muss als „primäre photochemische Reaktion“ in seiner Ausbeute unabhängig sein von der Temperatur und vom Aggregatzustand. Das erstere wurde im Gebiet 150° bis 175° nachgewiesen, für das letztere wurde die Ausbeute der flüssigen Substanz zu 1·84 Molekeln je Quant ermittelt, innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmend mit Warburgs Zahl 2·00 beim Gas.

2. Für den Mechanismus des Vorgangs wurde folgendes festgestellt: Nach einer Schwelle, die der Reaktionswärme von 60000 cal. der Reaktion $HJ = H + J$ entsprechen würde, kann nicht gefahndet werden,

weil in dem entsprechenden Spektralgebiet die Absorption praktisch Null ist.

Reichlich zugesetzter Stickstoff hat nicht den geringsten Einfluss auf den Zerfall. Jod sensibilisiert den Zerfall nicht.

Diese Feststellungen ermöglichen noch keinen Entscheid darüber, ob die Umsetzung über $HJ + h\nu = H + J$, $H + HJ = H_2 + J$, $J + J = J_2$ geht oder über $HJ + h\nu = HJ'$, $HJ' + HJ = H_2 + J_2$. Es wird aber ein Weg angegeben, auf dem die Entscheidung erreicht werden kann.

---

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für Hilfe bei dieser Untersuchung.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.
Hannover, Elektrochemisches Institut der Technischen Hochschule.

# Dilatometrische Untersuchung des Natriumkarbonats.

Von

**M. Ussanowitsch.**

(Eingegangen am 15. 12. 25.)

Iwanowa[1]) beweist, dass „die dilatometrische Methode, im Falle wenn man Petroleum als Flüssigkeit zur Füllung des Dilatometers verwendet, eine Temperatur von nicht mehr als 75° verlangt."

Um den Grad der Anwendbarkeit und der Genauigkeit der dilatometrischen Methode bei niedrigeren Temperaturen zu prüfen, habe ich, von meinem verstorbenen Lehrer Prof. Dr. A. Speransky angeregt und unter seiner Leitung, eine Untersuchung des Umwandlungspunktes des Dekahydrats der Soda in Heptahydrat vorgenommen.

Dieser Umwandlungspunkt findet nach Ketner[2]) und Wells und Mc Adam jun.[3]) ungefähr bei 32° statt. Die Ausdehnung des Volums bei der Umwandlung ist, wie man aus der folgenden Berechnung ersieht, eine bemerkenswerte.

$$\text{Vol. } Na_2CO_3\,10H_2O = \frac{\text{Mol. Gew.}}{\text{Spez. Gew.}} = \frac{286{\cdot}16}{1{\cdot}46} = 196$$

$$\text{Vol. } Na_2CO_3\,7H_2O = \frac{\text{Mol. Gew.}}{\text{Spez. Gew.}} = \frac{232{\cdot}11}{1{\cdot}51} = 160$$

$$\text{Vol. } 3H_2O = \frac{\text{Mol. Gew.}}{\text{Spez. Gew.}} = \frac{54{\cdot}05}{1} = 54.$$

Abgesehen von der geringen Volumänderung bei der Lösung wird das Volum nach der Spaltung um etwa 10% wachsen. Darum eben wurde das Natriumkarbonat zur Untersuchung genommen.

Die Versuche wurden ebenso durchgeführt wie bei Meyerhoffer[4]). Vorversuche zeigten, dass der Umwandlungspunkt oberhalb 31·6° und unterhalb 32·0° liegen muss. Die definitiven Versuche, bei welchen die Temperatur auf 0·01° konstant gehalten und als Füllflüssigkeit im Dilatometer Petroleum verwendet wurde, zeigt die folgende Tabelle.

[1]) Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **48**, 1916 (1916).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 645 (1902).
[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 721 (1907).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **3**, 348 (1889).

| $t°$ | Zeit in Minuten | Höhe des Petroleums |
|---|---|---|
| 31·9 | 0 | 212 |
| 31·9 | 5 | 223 |
| 31·9 | 10 | 230 |
| 31·9 | 20 | 240 |
| 31·9 | 40 | 251 |
| | Abkühlung bis 31·8° | |
| 31·8 | 45 | 251 |
| 31·8 | 90 | 252 |
| 31·8 | 215 | 251 |
| 31·8 | 340 | 251 |
| | Abkühlung bis 31·7° | |
| 31·7 | 345 | 250 |
| 31·7 | 350 | 249 |
| 31·7 | 390 | 248 |
| 31·7 | 600 | 246 |

Bei 31·9° geht also eine Ausdehnung vor sich, bei 31·8° bleibt die Höhe der Flüssigkeit unverändert. Bei 31·7° beginnt eine langsame Kontraktion, die auch noch nach 260 Minuten beobachtet wird. Der Umwandlungspunkt liegt also bei 31·8°. Die Korrektion für den herausragenden Faden führt zu dem Werte 31·85°, den Ketner mittels der Natriumkarbonatlöslichkeit gefunden hat.

## Zusammenfassung.

1. Es wurde für das System $Na_2CO_3\,10H_2O \rightleftarrows Na_2CO_3\,7H_2O + 3H_2O$ der Umwandlungspunkt zu 31·85° festgestellt im vollen Einklang mit Ketner.

2. Die dilatometrische Methode im Falle der Anwendung des Petroleums als Messflüssigkeit gibt uns bei Temperaturen gegen 30° die Möglichkeit, gute Ergebnisse zu erlangen.

3. Die Genauigkeit der dilatometrischen Messungen kann in diesem Falle bis auf $^1/_{10}°$ ohne besondere spezielle Vorrichtungen durchgeführt werden.

---

Zum Schlusse möchte ich Herrn Priv.-Doz. K. Wolkow für seine freundliche Hilfe meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Kiew, Universität, Laboratorium der physikalischen Chemie.

# Bücherschau.

**Lebende Bücher.** Herausgegeben von Adalbert Deckert. Josef Kösel & Friedrich Pustet, München-Kempten.

Unter diesem Sammeltitel erscheint eine Reihe von kleinen Monographien aus den Gebieten der Mathematik, Physik und Technik. Von den hier vorliegenden Bänden sind vier: Algebra, Planimetrie, Trigonometrie und Stereometrie vom Herausgeber Prof. Deckert selbst bearbeitet, und zwar in sehr zweckmässiger und instruktiver Darstellung, die sie zum Selbststudium auch bei geringen Vorkenntnissen sowie auch zur Unterstützung des Mittelschulunterrichts geeignet macht. — In einem fünften Heft behandelt Prof. Günther-Schulze die dielektrische Festigkeit von Gasen, flüssigen und festen Körpern auf der Grundlage der gegenwärtigen theoretischen und experimentellen Kenntnisse mit Rücksicht auf die technische Bedeutung. Da Einzeldarstellungen dieses Gebiets selten sind, wird diese von einem Spezialkenner verfasste Monographie sehr willkommen sein. *C. D.*

---

**Einführung in die Phasenlehre** und ihre Anwendungen. Von Prof. Dr. Alexander Findlay. Zweite Auflage. Deutsch von Max Albert Bredig. 248 Seiten mit 158 Figuren und 3 Tafeln. Joh. Ambr. Barth, Leipzig 1925. Preis geh. 13 M.

Die erste Auflage dieser vortrefflichen Monographie erschien 1907. Nach langer, jedenfalls nur durch die Störung der wissenschaftlichen Beziehungen, nicht durch den Wert des Buches verschuldeter Pause, kommt nun die zweite heraus, die nach der fünften englischen Ausgabe übersetzt ist. Sie ist auf Grund der inzwischen erfolgten Entwicklung wesentlich erweitert und in Einzelheiten verändert; die Darstellung ist nach wie vor wesentlich phänomenologisch, nicht theoretisch-mathematisch, und stützt sich auf gute Figuren und Zahlenbeispiele. Diese Anlage macht das Werk besonders geeignet zum Studium. *C. D.*

---

**Mitteilungen aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf.** Herausgegeben von Friedrich Körber. VI. Band. Stahleisen, Düsseldorf 1924/25.

Der Band umfasst — in Einzellieferungen — die Abhandlungen 42 bis 49. Diese sind zum Teil reine Experimentaluntersuchungen: Nr. 42. Wever und Rütten, Zur Kenntnis des Mischkristalls $\gamma$-Eisen—Kohlenstoff. Nr. 45. Körber und Pomp, Festigkeitseigenschaften von Stahlguss bei erhöhter Temperatur. Nr. 46. Körber und Pomp, Einfluss der Vorbehandlung auf die Kerbzähigkeit des Flusseisens in der Kälte und Wärme. Nr. 47. Bardenheuer und Ebbefeld, Beitrag zur Analyse des Schwindungsvorgangs von weissem und grauem Gusseisen. Nr. 49. Duesing, Unterlagen für die Wärmebehandlung einiger handelsüblicher Sonderstähle. Zum Teil enthalten sie apparative oder rechnerische Erörterungen. Nr. 43. Schmidt, Über die Grundzüge der Farbpyrometrie. Nr. 44. Luyken, Über den Wirkungsgrad eines Anreicherungsvorgangs. Nr. 48. Schmidt, Zur Spektralanalyse glühender Körper. *C. D.*

---

**Thermodynamics and the free energy of chemical substances.** By Gilbert Newton Lewis and Merle Randall. Mc Graw-Hill Publ. Co., London 1923.

Dieses Buch unterscheidet sich wesentlich von den anderen bisher vorhandenen Darstellungen der Thermodynamik. Es ist weder ein Lehrbuch noch eine rein formal logische Zusammenfassung, noch auch ein Handbuch für selbständige Forscher, sondern hat von allen diesen Formen etwas und ist doch ein auf sorgfältiger Überlegung konsequent aufgebautes Werk. Die Verfasser geben in dem temperamentvoll geschriebenen Vorworte selbst an, dass sie anfänglich nur eine für praktische Anwendung bestimmte Zusammenfassung der Affinitätslehre schaffen wollten, dabei aber die Notwendigkeit und Zweckmässigkeit der theoretischen Begründung in chemischer und mathematischer Beziehung einsahen. Nachdem sie dies erkannt, haben sie offenbar das Buch nicht sofort verfasst, sondern sowohl die Gesamtanlage wie die Diskussion einzelner Teile, besonders der Anwendungen, erst längere Zeit durchdacht und erprobt, eine notwendige Bedingung für das Zustandekommen eines einheitlichen Werkes von logischem Zusammenhang, die leider heute wesentlich seltener berücksichtigt wird als früher. Der Erfolg ist denn auch klar erkennbar: es kommt wohl kaum ein Begriff oder eine Entwicklung vor, bei welchen ein Zweifel auftreten könnte, was sie besagen sollen, so dass derjenige, der als Lernender das Buch gewissenhaft durcharbeitet, ein klares und sicheres Verständnis gewinnen kann. Die weitere wichtige Bedingung, dass der Autor sein Thema nicht nur kennt, sondern über ihm steht und stets den Zusammenhang übersehen kann, ist gleichfalls erfüllt, wie man voraus vermuten darf, da ja Herr G. N. Lewis seit langer Zeit zu den eifrigsten Förderern der physikalisch-chemischen Thermodynamik gehört. Es setzt den Wert des Buches auch nicht herab, wenn andere Fachgenossen — gleich dem Berichterstatter — der Meinung sein sollten, dass man nicht nur in der Disposition, sondern auch in Einzelheiten teilweise vielleicht besser noch anders verfahren könnte, und die Verfasser werden die Berechtigung solcher Ansichten gewiss zugeben, da sie selbst sagen: „We presume that veery author regards his own as the best of all possible notations." Das gilt natürlich auch von sachlichen Punkten.

Um von der Anlage ein kurzes Bild zu geben, sei ein Auszug aus der Folge der 42 Kapitel gegeben. Zunächst werden einige Begriffe definiert: Phase, Stoff, Eigenschaften, Gleichgewicht, Reaktionsgeschwindigkeit, hierauf folgen kurze mathematische Darlegungen und Definition von Konzentrationen. Dann erst wird der erste Hauptsatz entwickelt mit Definition von Temperatur, Druck, Wärmekapazität und Reaktionswärme, sodann folgt der zweite Hauptsatz und die Besprechung von Entropie, Wahrscheinlichkeit, Gleichgewicht, freier Energie, Phasengesetz, Fugazität und der Lehre von den Lösungen. Daran schliessen sich Erörterungen der Erscheinungen, bei denen andere Energieformen auftreten, wie Gravitation, Elektrizität und Oberflächenenergie. Nach der Einführung des Begriffs der Aktivität folgen die Lehre vom chemischen Gleichgewicht und von den Elektrolyten, endlich das Nernstsche Wärmetheorem und eine Reihe von 9 Kapiteln, in welchen spezielle Probleme der Affinitätslehre auf Grund sicheren Zahlenmaterials behandelt sind. Diese Teile sind nicht nur als Übung und Einführung für den Lernenden, sondern auch als Material für selbständige Forscher sehr nützlich. Tabellen über freie Energie, Aktivität, Gleichgewichtskoeffizienten und Umrechnungsfaktoren bilden den Schluss.

Das Buch scheint, nach der Zeitschriftenliteratur zu schliessen, in Amerika grossen Erfolg zu haben. Eine weite Verbreitung auch bei uns darf als wünschenswert bezeichnet werden. *C. D.*

**Logarithmische Rechentafeln** für Chemiker, Pharmazeuten, Mediziner und Physiker. 30. bis 34. Auflage. Bearbeitet von Prof. Dr. A. Thiel. Walter de Gruyter, Berlin und Leipzig 1925. Preis geb. 6 M.

In der vorliegenden Neubearbeitung der Küsterschen Tafeln hat der Herausgeber wieder einige wesentliche Verbesserungen angebracht, teils hinsichtlich der Anordnung, teils sachlicher Art. Alle Zahlen sind auf Grund der neuesten Atomgewichtswerte umgerechnet, natürlich unter Benutzung der sorgfältig und gründlich bearbeiteten deutschen Tabelle.

Neu eingefügt ist eine Tabelle über Temperaturkorrektion bei Massanalyse, die nicht nur für Präzisionsarbeit nützlich ist, sondern hoffentlich auch die Wichtigkeit dieser Korrektion etwas bekannter macht als sie jetzt ist. Auch in der Alltagspraxis sollte man beachten, dass sie für etwa 5° Temperaturänderung die Grössenordnung von durchschnittlich 1‰ erreicht. In der gleichfalls neuen Tafel 22 werden einige zeitsparende Rechenhilfsmittel erörtert.

Die Ausstattung des äusserst nützlichen Heftes ist jetzt wieder sehr gut. *C. D.*

---

**Jahrbuch der Elektrotechnik.** Herausgegeben von Dr. Karl Strecker. 11. Jahrgang 1922, 12. Jahrgang 1923. R. Oldenbourg, München und Berlin.

Leider versehentlich etwas verspätet erfolgt hier die Anzeige vom Erscheinen dieser beiden neuen Bände des höchst wichtigen Berichtes. Wenn auch beide schon längst in den Händen der Fachleute sein werden, so sei doch hier nochmals auf sie hingewiesen, da auch einige Teile für Physikochemiker von Interesse sind. *O. D.*

---

**Grundzüge einer Flächennomographie.** Anleitung zum praktischen Zahlenrechnen mit Hilfe der Potenzpapiere und der Produktentafel. Von Prof. Dr. Paul Schreiber. Mit 53 Figuren. Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1922.

Das Heft schliesst sich an ein früheres an, welches seinerzeit (**99**, 160) hier angezeigt wurde, und soll die logarithmisch-graphische Auflösung von Gleichungen mit Hilfe neuer vom Verfasser entworfener und von Schleicher und Schüll hergestellter Papiere zeigen. *C. D.*

---

**Die technische Chloralkalielektrolyse** von Dr. J. Billiter. Band II der Fortschritte der Chemischen Technologiein Einzeldarstellungen von Prof. Dr. B. Rassow. Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig. Preis geheftet 2.50 M.

In einem kleinen Bändchen von 80 Seiten erhalten wir eine Darstellung des im Titel gegebenen Themas. Sie beginnt mit einer ganz kurzen Einleitung, die auf wenigen Seiten versucht, die Grundbegriffe der Elektrochemie und ihre Anwendung auf den besonderen Gegenstand des Buches darzulegen. Das kann nicht als gelungen bezeichnet werden. Wer von den Erscheinungen der Elektrolyse gar nichts weiss, für den kann man sie auf zwei Seiten nicht so weit klar machen, dass er die Begriffe von Stromdichte, Stromausbeute, Energieaufwand, „$CO_2$"-Gehalt des Chlors und all den Einzelheiten der späteren Kapitel handhaben kann.

So sind diese Darlegungen über Zersetzungsspannung, über Geschwindigkeit der Entladung an den Elektroden u. dgl. ein Versuch mit untauglichen Mitteln, mit dem der Verfasser das Büchlein nicht hätte belasten sollen.

Aber das ist ein Schönheitsfehler und wohl der einzige Fehler. Wie wir das bei Herrn Billiter nicht anders erwarten können, der in diesem Gebiet als Schriftsteller

wie als erfolgreicher Konstrukteur in gleicher Weise hervorgetreten ist, ist die Beschreibung der einzelnen Wege der Zerlegung der Alkalichloride ausserordentlich klar und anschaulich, es werden die verschiedenen Verfahren in übersichtlicher Weise einander gegenübergestellt und nach Zweckmässigkeit und Verbreitung gegeneinander abgewogen, es wird neben der Gewinnung von Chlor und Alkali mit entsprechend geringer Breite die von Hyperchlorit, Chlorat und Perchlorat geschildert, kurz, jeder Leser, der nur ganz bescheidene Kenntnisse von Chemie und Elektrochemie mitbringt, kann sich aus dem Büchlein unterrichten über diesen wirtschaftlich wertvollsten elektrochemischen Prozess. Aber auch derjenige, der mit dem Gegenstand näher vertraut ist, wird manches Neue in ihm finden, insbesondere in dem Kapitel, das die Entwicklung der Chloralkalizerlegung in den letzten Dezennien schildert. *Bodenstein.*

---

**Die Gestirne und die Weltgeschichte.** Gedanken über Raum, Zeit und Ewigkeit von Felix Eberty. Mit einer Einleitung von Albert Einstein. Neu herausgegeben von Gregorius Itelson. 48 Seiten. J. M. Spaeth, Berlin 1925.

Das Büchlein wurde 1846 geschrieben und 1874 umgearbeitet. Der Titel lässt nutzlos vertanen Gefühlsaufwand befürchten, die Schrift zeichnet sich durch sprachliche und meist auch gedankliche Klarheit aus. Ihr Hauptwert liegt in einer ursprünglichen Erfassung und anschaulichen Darstellung raumzeitlicher Beziehungen und in der erfinderischen, konsequenten Handhabung des Gedankenexperiments. Der Autor führt seine Überlegungen bis zu naturwissenschaftlichen Deutungen uralter Lehren von Gott und Natur, die zum Teil höchst evident und — man verzeihe — amüsant sind. Leider und interessanterweise hat sein harmonisches Weltbild die Überlichtgeschwindigkeit zur Voraussetzung. Durch seine anregende Schreibweise, seine glückliche Blickrichtung und sogar durch seine Irrtümer eignet sich das kleine Werk auch zur Einführung Jugendlicher in das Raum-Zeit-Problem. In einer kurzen Einleitung erkennt Einstein den Autor als „originellen und geistreichen Menschen“ an. Das vom Herausgeber gewählte Motto über Raum und Zeit aus „Wagner, Parsifal“, ist ein genialer Regietrick, dem es nicht steht, Kronzeuge für die Erkenntnislehre spielen zu müssen. *Kurt Wohl.*

---

## Nach der Drucklegung eingegangene Berichtigung.

In der Abhandlung von A. Balandin:

„Berechnung einiger charakteristischen Konstanten usw.“

Zeitschr. f. physik. Chemie **118**, 114—118 (1925) ist folgendes zu berichtigen:

Auf S. 115, Zeile 4 von oben statt 76·800 lies 75·800.

Auf S. 116, Zeile 1 von oben in Spalte 4 der Tabelle 1 statt $U_{N+4H+Z}$ lies $U_{NH_4+Z}$.

Diese Verbesserungen haben auf das Endresultat keinen Einfluss, da die Rechnung mit den richtigen Werten durchgeführt war.